UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY

GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA

EDITORIAL ADVISORY BOARD

L. H. AHRENS-CAMBRIDGE, MASS · T. BARTH-OSLO · N. L. BOWEN-WASHINGTON, D. C. A. F. BUDDINGTON-PRINCETON, N. J. · L. CAPDECOMME-TOULOUSE · E. J. CONWAY-DUBLIN · P. ESKOLA-HELSINKI · P. GALLITELLI-MODENA · J. GOGUEL-PARIS D. GUIMARÃES-BELO HORIZONTE · A. HADDING-LUND · O. HAHN-GÖTTINGEN H. W. HARVEY-PLYMOUTH · F. HEIDE-JENA · A. HOLMES-EDINBURGH · G. E. HUTCHINSON-NEW HAVEN, CONN. · W. Q. KENNEDY-LEEDS · PH. H. KUENEN-GRONINGEN S. LANDERGREN-STOCKHOLM · F. MACHATSCHKI-VIENNA · B. H. MASON-BLOOMINGTON, IND. · A. MUIR-HARPENDEN · P. NIGGLI †-ZÜRICH · J. ORCEL-PARIS · K. RANKAMA-HELSINKI · E. REINHARD-BASLE · TH. G. SAHAMA-HELSINKI · C. E. TILLEY-CAMBRIDGE H. C. UREY-CHICAGO · T. VOGT-TRONDHEIM · W. WAHL-HELSINKI · T. WATANABE-TOKYO · F. WHIPPLE-CAMBRIDGE, MASS. · R. WILDT-NEW HAVEN, CONN.

EDITORS

C. W. CORRENS, GÖTTINGEN
E. INGERSON, WASHINGTON
S. R. NOCKOLDS, CAMBRIDGE
F. A. PANETH, DURHAM
L. R. WAGER, OXFORD
F. E. WICKMAN, STOCKHOLM

VOLUME 3, NO. 4
APRIL 1953

PERGAMON PRESS LTD · LONDON

Geochim. et Cosmochim. Acta
351

GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA

EDITORS

PROF. C. W. CORRENS, *Sedimentpetrographisches Institut der Universität, Lotzestr. 13, Göttingen, British Zone, Germany.*

DR. E. INGERSON, *United States Department of the Interior, U. S. Geological Survey, Washington 25, D. C., U.S.A.*

DR. S. R. NOCKOLDS, *Department of Mineralogy and Petrology, The University, Cambridge, England.*

PROF. F. A. PANETH, F. R. S., *Londonderry Laboratory for Radiochemistry, The University, South Road, Durham, England.*

PROF. L. R. WAGER, F.R.S., *Department of Geology and Mineralogy, The University, Oxford, England.*

PROF. F. E. WICKMAN, *Naturhistoriska Riksmuseets, Mineralogiska Avdelning, Stockholm 50, Sweden.*

VOLUME 3, NO. 4 APRIL, 1953

CONTENTS

Page

G. C. AMSTUTZ: Geochemistry of Swiss lavas 157

WERNER KUHN and SIEGFRIED VIELHAUER: Analogieversuche zur Ausbreitung von Bebenwellen in einem homogenen Erdinnern 169

WALTER BEHNE: Untersuchungen zur Geochemie des Chlor und Brom 186

Notice 216

Publishing Offices: 2, 3 & 5 Studio Place, Kinnerton Street, London S.W. 1 (SLOane 8157–9). Subscription per volume (including postage) £ 4 4s. (U.S.A. $ 11·80). *Distributors:* All countries except Germany — *Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1.* Germany — *Lange & Springer, Reichpietschufer 20, Berlin W 35.*

PERGAMON PRESS LTD., 2, 3 & 5 STUDIO PLACE, KINNERTON STREET, LONDON S.W. 1

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1953, Vol. 3, pp. 157 to 168. Pergamon Press Ltd., London

Geochemistry of swiss lavas

G. C. Amstutz

Mineralogisch-Petrographisches Institut, Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

Introduction

In the Cabot Spectrochemical Laboratory of the Department of Geology, Massachusetts Institute of Technology, seven samples of Swiss permocarboniferous lavas have been analyzed. The greater part of the spectroanalytical work has been done by Miss Peggy Kearns, Massachusetts Institute of Technology; the field work and six of the seven chemical analyses has been done by the author of this paper during the years 1945 to 1949. The chemical analyses have been carried out at the Mineral-chemisches Laboratorium of the Swiss Federal Institute of Technology in 1948. The sample marked by E.N. has been analyzed by Professor Jakob for E. Niggli [5]. The spectrochemical methods used are described in Ahrens' "Spectrochemical Analysis" (1950, [1]).

The Rocks

In order to discuss the relationship between the mineral content and the geochemistry of rare elements in the following sections, a short account on the mineralogical composition of the rocks concerned and a brief statement on a modern concept on spilitic rocks will be given. The spilites contain from 40 to 70% albite, 10 to 30% chlorite, epidote, and some calcite, about 5% hematite, and nearly always some leucoxene and titanite (sphene), and only sporadically olivine and augite, and their alteration products, serpentine, chlorite, bowlingite, and iddingsite.

The quartzporphyries consist of phenocrysts of quartz, K-feldspar, some plagioclase, and a leucocratic groundmass in which sericite is the only mineral which can commonly be discerned.

The age of both the spilites and the quartzporphyries, is Permo Carboniferous. They form sills and lava flows in the continental or shallow lake, shore, or shallow sea deposits. There are slates, sandstones, arkoses, breccias, and conglomerates with much intercalated tuffacious material. They were probably deposited mainly in a small secondary geosyncline north of the main helvetian trough, during carboniferous and permian time. Despite some fossils—the first found in these helvetian sediments called Verrucano—which are ill preserved calamites [2a], no more accurate dating was possible. During the formation of the alps the whole mass of these Permo Carboniferous sediments were pushed over the autochthonous Flysch as the basis of the helvetian nappes, in northwestern direction. An ample discussion of the geology and petrology of these lavas is given in a different paper [2c]. The same paper contains also a discussion of their radioactivity and roentgenographic mixture analyses.

A modern concept on spilitic rocks and a discussion of many of the best known spilite occurences of the world was given in 1945 by C. Burri and P. Niggli [3]. The spilite-keratophyre association is considered to be an offspring from basic magmas exceptionally rich in H_2O and often also in CO_2. There are many reasons

for an accumulation of a large amount of these volatiles at this early stage, causing a hiatus in the normal, slow differential development in the sequence from a gabbro to a granite magma, and leading to a mineral content which has, because of the albite-chlorite-epidote-calcite-hematite association, great affinities with meso- and epi-facies of many metabasic rocks.

Table 1. Chemical analyses of the major constituents

Sample	*994*	*655*	*640*	*E.N.*	*644*	*115*	*224*
SIO_2	76·95	69·33	62·04	60·56	52·84	47·37	46·47
Al_2O_3	12·59	15·66	17·51	14·82	17·32	21·71	19·27
Fe_2O_3	0·58	2·47	3·97	11·67	3·12	3·76	4·80
FeO	0·22	0·32	0·74	0·87	5·29	4·65	4·03
MnO	0·01	0·04	0·09	0·01	0·08	0·07	0·08
MgO	0·26	0·47	1·43	0·37	8·68	5·57	9·27
CaO	0·26	1·41	2·68	1·02	0·99	4·59	2·12
Na_2O	2·32	2·05	7·05	8·30	5·32	5·08	5·53
K_2O	5·76	5·33	1·56	0·07	0·82	1·98	0·78
TiO_2	0·10	0·32	0·83	1·20	1·19	1·04	1·54
P_2O_5	0·14	0·08	0·08	0·27	0·14	0·22	0·56
$+H_2O$	0·76	2·03	1·21	0·89	4·28	4·00	4·99
$-H_2O$	0·00	0·07	0·04	0·02	0·13	0·04	0·33
CO_2	0·00	0·54	1·08	0·00	0·00	0·00	0·14
	99·95	100·14	100·31	100·07	100·10	100·08	99·91

Analysts: Sample E.N.: J. Jakob for E. Niggli [5]; other samples: G. C. Amstutz [2c].

Table 2. Niggli-*values of rocks analysed*

	994	*655*	*640*	*E.N.*	*644*	*115*	*224*
si	541	384	232	218	147·5	123	116
al	52	52	38·5	31	28·5	33	28
fm	5	10	22	36	55	38	52
c	2	8	10·5	4	1·5	13	5·5
alk	41	30	29	29	15·5	16	14·5
k	0·62	0·63	0·13	0·01	0·09	0·20	0·09
mg	0·38	0·24	0·36	0·05	0·65	0·55	0·66
qz	277	164	16	—	−14·5	−41	−42

All rocks excepting "E.N." are from the Glarus Freiberg in eastern Switzerland (see Amstutz [2c]).

The Variation Diagrams

Fig. 1 represents a variation diagram for each rare element analyzed, including Al for comparison. The horizontal axis has a scale for the deviation of the different samples in percents of the average for the seven lavas analyzed. The diagrams also include a comparison with the average given for igneous rocks and the new averages for granites and diabases measured and computed by Ahrens *et al.* (personal communication).

The variation diagrams show as a first characteristic feature the range of variation of the different elements. In this respect the diagrams can be compared with

histograms frequently given in the literature. Some of the columns (V_2O_5, CoO, NiO) do not show, however, the true variation because there were no spectral lines available for sample 1 and 2, or even 3. Therefore the bottom line and the top line of the columns are broken. For Cs only one value was available. The amount present in all the rest of the rocks was below detection limit.

Although the number of samples measured is small, a number of typical features can be derived from the variation diagram, most of which are listed in the following paragraphs. For example, some elements *e.g.* Sr, Sc, V, Cr, Co, Ni are clearly enriched

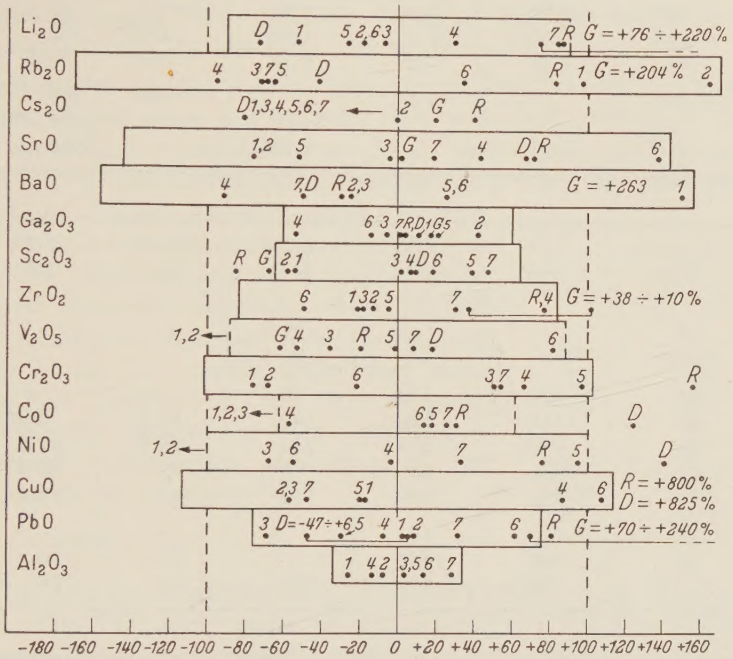

Fig. 1. Variation diagrams for rare elements of Glarus lavas. Abscissa: Deviation of measured values. The analyses are numbered according to decreasing SiO_2 content (*1* = 994, *2* = 655, *3* = 640, *4* = E.N., *5* = 644, *6* = 115, *7* = 224). *G* average granite, *D* average diabase (AHRENS, personal comm.), *R* average for igneous rocks (AHRENS, personal comm.).

in the spilites, others, *e.g.* Rb, partly Ba and Ga did not enter the mafic minerals and are, as a consequence, somewhat more abundant in the quartzporphyries. This last feature is, however, not pronounced because the spilites tend to include also the bulk of the late phases of their crystallisation differentiation. There are of course still other factors which influence the sequence. Rb, for example, is a very close relative of K and is, therefore, typically low in the spilites.

Another feature showing up in the variation diagrams is the distinctive regional character of the spilites from the Glarus Freiberg (3, 5, 6, 7) in comparison with the spilite from the Urseren Garvera Mulde (E.N.), the route zone of the helvetian nappes. The sample E.N. *carries number 4* on the diagram. It differs clearly from the numbers 3, 5, 6, and 7, in respect to Al, V, Zr, Ga, and Ba. The specimen number 6 which is the doleritic spilite, and which has no connection whatever

Table 3. Spectrochemical values for alkali metals and rare elements in Swiss lavas (Na_2O *and* K_2O in %, *all other elements in g/ton*)

Samples	Li_2O (*g/t*)	% Na_2O (*chem.*)	% Na_2O (*spec.*)	% K_2O (*chem.*)	% K_2O (*spec.*)	Rb_2O (*g/t*)	Cs_2O (*g/t*)
994	26	2·32	2·1	5·76	3·73	365	—
655	45	2·05	1·75	5·33	5·0	490	5 (vis.)
640	50	7·05	5·55	1·56	~0·6	53·2	—
E.N.	70	8·30	4·6	0·07	~0·06	10 (vis.)	—
644	40	5·32	3·5	0·82	~0·7	66	—
115	45	5·08	3·1	1·98	2·05	250	—
224	100	5·53	4·3	0·78	~0·6	58·5	—
G	95–173		3·3		5·5	569	~6
D	15					109	0·1
R	140	3·81		3·12		339	7

Samples	Sc_2O_3 (*g/t*)	V_2O_5 (*g/t*)	V_2O_3 (*g/t*)	Cr_2O_3 (*g/t*)	Co_2O_3 (*g/t*)	CoO (*g/t*)	NiO (*g/t*)
994	23	—	—	27·3	—	—	—
655	21·8	—	—	35·5	—	—	—
640	52	214	178	55·5	—	—	18·7
E.N.	55	156	129	190	10·6	9·96	56·2
644	71	330	274	225	28·8	27·1	112
115	60·5	610	506	89·5	28	26·3	26·5
224	75	360	299	175	31	29·1	77
G	17	126	104	—	—	—	—
D	56	396	323	—	55	50	140
R	7·7	268	221	292	32	29	102

Samples	CuO (*g/t*)	Ga_2O_3 (*g/t*)	SrO (*g/t*)	ZrO_2 (*g/t*)	BaO (*g/t*)	PbO (*g/t*)
994	8·05	21·6	50 vis.	132	~1000 (!) vis.	9·6
655	4·25	27·6	50 vis.	146	300 vis.	10·4
640	4·25	18·2	200 vis.	134	300 vis.	2·85
E.N.	18·2	8·8	300 vis.	297	30 vis.	8·7
644	7·95	23·5	100 vis.	159	500 vis.	6·5
115	20·3	16·5	500 vis.	83·5	500 vis.	15
224	5·1	19·7	250 vis.	218	200 vis.	12·4
G	—	23	213	230—338	1450	16–32
D	90	20	355	—	213	5–10
R	88	20	355	297	279	17

Samples 994 and 655 are quarzporphyries,

Samples 640, E.N., 644, 115, 224 are spilitic rocks,

G is the average granite and D the average diabase measured and computed by Ahrens *et al.* (personal comm.), and R is the average given for igneous rocks by Ahrens [1a].

with the other spilitic lavas in the field, differs from 3, 5, and 7 because of its higher Pb, Cu, V, Sr, and Rb, and its lower Cr, Zr, and Ga.

It should be emphasized again that many more measurements are needed in order to derive final conclusions.

Lithium

According to Table 3 the Li content of the two quartzporphyries (26 and 45 g/ton) is considerably lower than the average given for average granites by Strock (179·4, and 460–690 g/ton) [6]. The spilite average (60·1 g/ton) is about equal to the average given for igneous rocks (65 g/ton) [6]. Ahrens' average for granites, however, agrees with our average for the two quartzporphyries.

Of all monovalent elements Li is the only one small enough to enter octahedral structure sites. Since there are no such sites available, neither in quartz nor in feldspar, Li must have remained in the glassy part of the quartzporphyries when they were extruded, and during the devitrification it must have entered the sericite flakes, excepting, of course, those Li atoms which are adsorbed in surface coatings or along inhomogenous planes inside the single crystals. In the spilitic rocks Li has entered the mafic minerals, which provide abundantly octahedral structure sites. Because of its similarity in size Li^+ (radius 0·68) most probably replaces Mg^{2+} (radius 0·67). In order to maintain the electrical balance of the structure a combined atomic substitution according to the following equation is required:

$$2\,Mg^{2+} = Li^+ + M^{3+}.$$

Table 4. The Fe^{3+} : Fe^{2+} *ratio and the* Li *content*

Sample	Fe^{3+} : Fe^{2+}	Li
994	2·6	26
655	7·8	45
640	5·4	50
E.N.	13·4	70
644	0·6	40
115	0·8	45
224	1·2	100

Fe^{3+} is of course the most abundant trivalent cation able to stay for the general symbol M^{3+}. The Fe^{3+}:Fe^{2+} ratio, which is largely a function of the degree of oxidation, could have, as suggested by different investigators [6], an influence on the Li content. Table 4 shows that there exists in fact a certain proportionality.

Not only the low valence of Li^+ but also its low E-value (activation energy for ion migration) determines the time when it enters the crystal structures during the crystallisation. It is, therefore, to some extent a geological thermometer, a high Li content implying a low crystallisation temperature of a rock. The relatively high Li content of the spilites is thus another factor indicating a low formation temperature of the spilites, and, moreover, it might even suggest a primary origin of at least a portion of the chlorite. On the other hand the Li content of the two quartzporphyries is quite low, much lower than the average given for igneous rocks [6]. This fact can imply a high formation temperature as well as an escape of the last pegmatitic-hydrothermal differentiates.

Li is usually enriched in the late phases of a differentiation, as is clearly demonstrated by the higher content of the average granite in comparison with the average diabase. Also, the rocks richest in Li are the pegmatites, which are usually differentiation products. Thus, Li is generally synbatic to SiO_2. Yet, the Li content of the Glarus lavas does not agree with this rule. As shown in Table 3,

the Li content of the more acid quartzporphyries is lower than the content of the spilites by a factor of two. This fact speaks against a direct differential connection between the spilites and the quartzporphyries.

Sodium and Potassium

In Table 3 both the spectrochemical and the chemical values of Na and K are given. They do not agree for all samples. Particularly, the Na values of the spilites diverge quite a lot. Since the spectrochemical values are always lower than the chemical ones, it seems probable that a systematic error has occurred. The mineralogical observations correspond better to the higher chemical values of Na_2O because the plagioclase is always albite. According to its definition, a spilitic rock should have a high Na:K ratio. Thus, the chemical values make the basic rocks appear—in this respect—more spilitic than the spectro-chemical data.

A good control of the K_2O results is the K_2O:Rb_2O ratio. This ratio is almost a constant value for igneous rocks. It is about 100:1.

Rubidium and Cesium

Of all the rare alkali metals, Rb is the most abundant, whereas Cs occurs even more sparingly than Li. The average Rb and Cs content of igneous rocks is 310 and 7. The Rb content of the quartzporphyries is higher than this average, but the spilite average is lower by a factor of about 10.

Rb and Cs are similar in size and geochemical behaviour to K; therefore they enter the same structure sites and their occurence is almost congruent with the occurence of K. However, because the radius increases from K to Rb to Cs, the Cs:Rb:K ratios increase toward the latter pegmatitic-hydrothermal stages.

As mentioned above, the K_2O:Rb_2O ratio in normal igneous rocks is almost constantly 100:1. If we use the spectrochemical results for K_2O, this ratio holds true for both quartzporphyries and all the spilites excepting number 115, in which the ratio is only about 80:1.

Cs was only detectable in the rocks richest in Rb. According to the common rule that the Rb:Cs ratio is also practically constant, this fact was expected. Moreover, Cs is spectrally considerably less abundant and it's detection limit is only about 0·01%. It is interesting to note, too, that Rb and Cs are not enriched abnormally in the spilites. On the basis of the high Li content we argued that the spilites can not be in a petrogenetic, differentiation relationship with the quartzporphyries, and that the formation temperature must have been low and the magma rich in pneumatolitic phase. These conclusions, derived on the basis of the high Li data, are not supported by the conclusions we can derive from the Rb and Cs data; they do not, however, directly contradict each other.

Strontium and Barium

In the columns of the periodic system the abundance decreases usually from lower to higher numbers. This does not hold true in respect to Sr and Ba. Ba is more abundant in igneous rocks than Sr. In the Glarus lavas this is true with exception of two spilites, 224 and E.N. In the latter, the Sr value is even ten times higher than the Ba value. The most acid rock, the quartzporphyry 994, contains 0·1% Ba which is an exceptionally large amount. It should be mentioned that both Sr

and Ba have been measured on the plates only visually; the averages for the Glarus lavas correspond roughly with those given in the literature.

On the basis of the new atomic radii given by AHRENS (personal communication):

Ca^{2+}	0·99
Sr^{2+}	1·12
K^{+}	1·33
Ba^{2+}	1·34

the manner of occurrence of Sr and Ba is more understandable. Sr^{2+} accompanies Ca^{2+} closer than K^{+}. The value 1·27 given for Sr by different authors was—in this respect—somewhat misleading. Ba, however, can replace only K. RANKAMA and SAHAMA state that K is more readily substituted by Sr than by Ba because the size of K is closer to the size of Sr than to that of Ba ([6], p. 471). This no longer holds true if we use the radii listed above. The statement by RANKAMA and SAHAMA is, by the way, contradicted by the observation of NOLL ([6], p. 475) according to which Ba is enriched in rocks carrying potash feldspar, in relation to Sr. Moreover, in granites Sr is much lower than Ba. This is clearly demonstrated in Table 3: the Sr:Ba ratio in the quartzporphyries is far below 1, whereas it is approximately 1 for the spilitic lavas.

Table 5. The Ga:Al *ratios of the quartzporphyries and the spilites*

Sample	Ga_2O_3	Al_2O_3	Ga:Al	
994	21·6	12·59	1·7	1·7
655	27·6	15·66	1·8	
640	18·2	17·51	1·0	0·96
E.N.	8·8	14·82	0·6	
644	23·5	17·32	1·4	
115	16·5	21·71	0·8	
224	19·7	19·27	1·0	

With respect to the Sr:Ba ratio in the spilites, two additional factors must be considered. First, the Sr values are most probably somewhat higher than norma because Sr is generally enriched in lavas in comparison to the corresponding plutonic rocks. Secondly, as mentioned in the introduction, spilitic rocks have a very low K content. Since Ba follows K rather closely this may also account for the Ba values being somewhat lower.

In the quartzporphyries Sr^{2+} and Ba^{2+} mainly enter the potash feldspar structure, where they replace K^{+} in the same way as Ca^{2+} replaces Na^{+} in the plagioclase structure. K^{+} can also be replaced by Ba^{2+} in muscovite, another important mineral in most quartzporphyries. The low Sr content corresponds to the low Ca content, and the high Ba content agrees with the high K content.

As mentioned above, in both the spilites the values for Ca and K are very low and yet Sr and Ba are present in amounts about equal or higher than the average calculated for igneous rocks (excepting the rock E.N. which has a strikingly low Ba value). It must be assumed that all the Sr and Ba of the spilites is contained in albite, where it may replace Na, and Sr may at least be present in carbonates.

GALLIUM

Ga^{3+} (radius 0·62) occurs in silicate minerals almost only in camouflage by Al^{3+} (radius 0·52), a consequence of the similar size. Because of the higher E value of Al^{3+} the Ga: Al ratio encreases synbatically to the SiO_2 content, a fact which is reflected in the Ga:Al ratios of the spilites compared with the same ratios for the quartzporphyries: see Table 5.

The average Ga value of the Glarus lavas is in good agreement with the average given in the literature for corresponding rocks [1a], [6]. As shown in the variation diagram (Fig. 1) Ga has a quite uniform concentration in igneous rocks. This well known fact has been reported by many authors [1a], [6].

Scandium

The atomic radius of Sc^{3+} (0·81) is similar to the radius of Mg^{2+} (0·67) and Fe^{2+} (0·74). This explains why the content of Sc is more or less congruent with the content of mafic minerals in igneous rocks. A comparison of the Sc and the Mg values in Table 1 and 3 leads to the conclusion that these two values grow and decrease about proportionally. There is no proportionality, on the other hand, between Al (radius 0·52) and Sc. In the feldspars there are no octahedral structure sites available.

The Sc content of the Glarus lavas is remarkable. The spilites contain about twice as much Sc as the quartzporphyries. The content of the spilites 644 and 224 is just as high as the highest content reported by Goldschmidt for pyroxenites (0·007 %), and the average value for all the spilites (0·006 %) lies only a little lower [6]. According to Ahrens the average diabase contains 0·0037 %.

What does this mean? It again implies that the formation temperature of the spilitic rocks was very low. It is also known that the residual portion of Sc which could not enter the structures of the mafic minerals remains in the residual solutions, and therefore some types of pegmatites are very rich in Sc. The spilitic rocks represent a concentration of the true liquid-magmatic with the late pegmatic-pneumatolytic-hydrothermal stages. This appears to explain their high Sc content.

Another explanation which is equally justified is based on the assumption that a portion of the chlorite is primary. According to Oftedal ([6], p. 512) the content of Sc in biotite increases considerably with descreasing formation temperature. High temperature biotite contains only 5 g/ton, lower temperature biotite about 10–30 g/ton (in acid igneous rocks): if the water content reaches a certain point, the temperature is lowered considerably (with constant pressure) and chlorite forms instead of biotite, and the amount of Sc entering octahedral structure sites instead of Mg^{2+} and Fe^{2+} increases again. Moreover, in the chlorite there are about twice as many octahedral structure sites per unit available as in biotite. If biotite and chlorite are the only mafic minerals present, the Sc value is, therefore, a geological thermometer. In other words, the E-value, which is an expression for the activation energy for ion migration, is higher for Sc^{3+} than for Mg^{2+}.

Zirconium

Although Zr has a position in the periodic system very similar to that of Ti, it behaves quite differently during the magmatic crystallisation. It is quadrivalent and its radius (0·79) lies on the uppermost limit of elements occuring in six fold coordination. But Zircon, the only Zr mineral of petrogenetic importance, carries Zr^{4+} in eight fold coordination. Thus its structure is not very stable and consequently does not form during the first stages of crystallisation, despite the high E value of Zr. Therefore, the Zr content of igneous rocks is symbatic to the SiO_2 content.

Strangely enough, the quartzporphyries have a somewhat lower Zr content than the spilites. The Zr value for the quartzporphyries is about the same as that given by HEVESY and WUERSTLIN (1934, [6]) for gabbros, and the Zr content of the spilites is closer to the value given by the same authors for diorites. The reason for this anomalous large amount of Zr present in spilitic rocks in comparison to the content in quartzporphyries could be taken again as an indication of the special spilitic nature. However, this is not certain, because in this case the quartzporphyry values could be the anomalous values. It is possible that Zr in volcanic rocks behaves somewhat different than in plutonic rocks. No data on the Zr content in volcanic rocks have been found so far.

Since Zr does not normally replace other elements diadochically in the common silicate structures in noticeable amounts, it can be assumed that small amounts of zircon are present in both rocks, the spilites and the quartzporphyries, even though they have not been discerned in the thin sections.

VANADIUM

According to AHRENS [1a] the V lines used most commonly are V 3185 (or V 3184) and V 4379, which are "the most sensitive components of two quite widely separated multiplet groups". By using these lines the detection limit lies about at 10 to 5 g/ton V ([1a], p. 220). The amount present in the quartzporphyries is too small to be detected. The spilites, however, posses quite high V values, especially the doleritic type 115.

V is of medium size (radius of $V^{3+} = 0{\cdot}74$, $V^{4+} = 0{\cdot}63$) and, consequently, enters octahedral structure sites readily, and replaces Ti^{4+} (radius 0·68), Fe^{3+} (radius 0·64) and probably also Al^{3+} (radius 0·52) [6]. As a consequence, V is much more abundant in basic rocks than in granitic types. This behaviour is also reflected in the V values of the Glarus spilites.

The element most readily replaced by V^{4+} is Ti^{4+}. Therefore V is primarily concealed in ilmenite, and sphene, and also in titanomagnetite. Because ilmenite and titanomagnetite are not present in spilitic rocks, it can be assumed that practically the total V content in the spilites is located in sphene and leucoxene.

CHROMIUM

According to RANKAMA and SAHAMA [6] the chromium present as traces in the structures of common silicate minerals represents the bulk of Cr in the upper lithosphere. Like V, Cr readily enters octahedral structure sites and is, as a consequence, clearly enriched in the basic rocks.

The average Cr content in granites is two g/ton [6]. Comparatively, the content of quartzporphyries is rather high. The amount present in the spilitic rocks is equal to the values given for gabbroic and dioritic rocks.

COBALT AND NICKEL

Both, Co and Ni, belong to the iron family of the periodic system. The amounts present in quartzporphyries and the amount of Co in the tuffitic spilite from the

Hahnenstock are below the detection limit, which is about 0·0002% for both elements [1a]. The values of the spilites are in good agreement with the average values given for igneous rocks.

A comparison of the ionic radii of

$$Mg^{2+} = 0{\cdot}67$$
$$Ni^{2+} = 0{\cdot}69$$
$$Fe^{2+} = 0{\cdot}74$$
$$Co^{2+} = 0{\cdot}73$$

explains why Co and Ni both replace Mg and Fe^{2+}. The ratio Co/Ni increases usually somewhat toward more acidic rocks. This increase is usually quite marked; see for example Wager and Mitchel's paper on the Skaergaard rocks [8]. More analyses would be needed in order to demonstrate whether this holds true also for the Glarus lavas. So far rather a slight decrease is hinted:

Sample	Co/Ni
E.N.	0·18
644	0·24
115	0·99
224	0·38

If we consider that the E-value of Fe^{2+} is somewhat lower than that for Mg^{2+}, we might assume that one reason for the usual increase of the Co:Ni ratio is the closer size relationship between Mg and Ni, and Fe and Co respectively. The statement of Sandell and Goldich, according to which Co and Mg are more closely related, is thus not understandable [7].

Copper

The most typical feature of copper is its formation of sulphides. It occurs only very sparingly in silicate and oxide minerals. In the quartzporphyries and spilites of Glarus these properties of copper are clearly demonstrated: the amount present in the rocks analyzed is smaller than the amount that could be expected according to the results gained from other rocks with similar SiO_2 content. Cu has largely separated with the sulphide melt and was deposited as the only pneumatolitic hydrothermal ore deposit seperated from the spilite magma.

These small but petrogenically interesting deposits have been described in a previous paper (Amstutz [2b]). The process of separation between the silicate and the sulphide melt has taken place as well in the quartzporphyries as in the spilites. In the quartzporphyries the copper ores occur in late magmatic quartz veins of two types:

(a) in a matrix of chlorite and quartz there are hematite, chalkopyrite, pyrite, and possibly some magnetite.

(b) in a matrix of quartz alone there are tetrahedrite, chalcopyrite, malachite, azurite, hematite, and possibly chalcocite and covellite.

The spilitic lavas contain the copper ore in late magmatic hydrothermal veinlets and amygdaloidal, drusy and slaggy pockets. Here we find covellite, chalcocite, malachite, bornite, cuprite, limonite, and calcite.

Huegi [4] has made semiquantitative spectrochemical analyses of Swiss copper ore deposits. In the deposit of Mürtschenalp, similar in age and occurrence to the

copper deposits in the spilites, he has found approximately 1 to 0·1 % Mn, Mo, As, and about 0·1 to 0·01 % Ag, Sr, Ba, Zn, B, Ga, Ti, Sn, Pb, Cr, Co, and less than 0·01 % Ni, and Bi, not to mention the major elements.

The mineral paragenesis is, like in all Swiss ore deposits, rich, but only very few are worth being mined, because too extensive a dispersion has taken place through tectonic and metamorphic processes. This dispersion is a typical feature of practically all alpine ore deposits.

Lead

The radii of lead are: $Pb^{2+} = 1{\cdot}20$ and $Pb^{4+} = 0{\cdot}84$. As a consequence Pb^{2+} can replace A atoms (atoms in the holes between the octahedral and tetrahedral lattice) in silicate structures. The atoms with the most similar radii are Ca^{2+} (radius 0·99) and K^{+} (radius 1·33).

If we compare the CaO, PbO, and K_2O values, we can recognize a slight parallelism. The spilite highest in CaO and K_2O has also the highest value for PbO. The spilite average is only slightly lower than the quartzporphyry average, a fact which again could emphasize that the spilite magma did not loose the lead

Sample	CaO (%)	PbO (*g/t*)		K_2O (%)
994	0·26	9·6	10·0	3·73
655	1·41	10·4		5·0
640	2·68	2·85	9·1	~0·6
E.N.	1·02	8·7		~0·06
644	0·99	6·5		~0·7
115	4·59	15.0		2·5
224	2·12	12·4		~0·6

which is otherwise enriched in late magmatic phases. But this is not a very safe conclusion, because the lead content of the Glarus lavas is as a whole very low; namely, two to three times lower than the averages given in the literature for intermediate rocks. Thus, some other unknown factors could play a more important role.

Acknowledgements—I am grateful to Professor L. H. Ahrens of the Department of Geology, Massachusetts Institute of Technology, for his help and advice with the spectrochemical analyses, and to Professor J. Jakob for his help and his interest in the chemical analyses. My thanks are also due to the late Professor Paul Niggli for his interest in this paper and I wish to express my gratitude to him and to the American Swiss Society for Scientific Exchange for the generous grant which enabled me to spend two years of research work at different Universities in the United States, and for the travelling scholarship during the summer of 1951, which made possible a field study of American spilites.

References

[1a] Ahrens, L. H.; Spectrochemical analysis. Addison Wesley. Cambridge, Mass. 1950. [1b] Ahrens L. H.; Quantitative spectrochemical analysis of silicate rocks, silicate minerals, and allied materials Spectrochim. Acta 1951 4 302–306. [2a] Amstutz, G. C.; Pflanzenreste im Verrucano des Glarner

Freiberges. Verh. Schweiz. Naturf. Ges. (1948). [2b] Amstutz, G. C.; Kupfererze in den spilitischen Laven des Glarner Verrucano. Schweiz. Min. Petr. Mitt. 30 1950 **1** 182–191. [2c] Amstutz, G. C.; Geologie und Petrographie der Laven im Verrucano des Glarner Freiberges. Vol. 5, Publ. Vulkaninstitut Friedlaender, Zürich 1952. [3] Burri, C. and Niggli, P.; Die jungen Eruptivgesteine des mediterranen Orogens. Vol. 3, Publ. Vulkaninstitut Friedlaender, Zürich 1945, p. 490–519. [4] Huegi, Th. und Meier, W.; Spectrographische Untersuchungen an Schweiz. Kupfererzen. Experientia V 1949 **7** 283–284. [5] Niggli, E.; Das westliche Tavetscher Zwischenmassiv und der angrenzende Nordrand des Gotthardmassivs. Schweiz. Min. Petr. Mitt. 1944 **24** 263. [6] Rankama, K. and Sahama, T. G.; Geochemistry. University of Chicago Press 1950. [7] Sandell, E. B. and Goldich, S.; The rarer metallic constituents of some American igneous rocks. J. Geol. 1943 **51** 168. [8] Wager, L. R. and Mitchell, R. L.; The distribution of trace elements during strong fractionation of basic magma—a further study of the Skaergaard intrusion, East Greenland. Geochim. et Cosmochim. Acta 1951 **1** 129–208.

Geochimica et Cosmochimica Acta 1953, Vol. 3. pp. 169 to 185. Pergamon Press Ltd., London

Analogieversuche zur Ausbreitung von Bebenwellen in einem homogenen Erdinnern.

Beziehungen zwischen den Ausbreitungsgeschwindigkeiten von longitudinalen und transversalen Wellen in relaxierenden Medien.

Werner Kuhn und Siegfried Vielhauer

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

(Received November 1952)

ABSTRACT

The velocity of propagation of longitudinal and transversal ultrasonic waves has been determined in a glass-like substance at various temperatures both above and below the softening point, the viscosity and density of the substance being determined at the same temperatures. It was found that the propagation of the transversal waves continues up to a temperature 30–40° above the softening point, demonstrating that transversal waves can be propagated in media which are unquestionable liquids.

From the experimental results the modulus of torsion, the modulus of compression and the mean time of relaxation of shear stresses in the medium could be calculated in the range of temperatures considered.

A decrease of longitudinal velocity was observed as the material passes through the softening range, a decrease whose magnitude could be explained quantitatively only by assuming that the relaxation of shear stress occurring in the softening range of the material involves a simultaneous relaxation of about 30% of the modulus of compressibility.

These results provide support for the theory that there is no discontinuous change in density and composition at the earth core. The reduction in longitudinal velocity occurring at the seismic discontinuity at a depth of 2900 km can in fact quantitatively be accounted for by the assumption that the relaxation time of the shear stresses in the medium at that depth equals the period of the seismic disturbance and that, as above, the disappearence of the modulus of torsion results in a reduction of about 30% in the modulus of compression.

The modulus of compression as calculated in the outer 2900 km of the earth from the velocity of seismic waves is thus, in reality, a dynamic quantity, *i.e.* if a static pressure were applied for a period exceeding some 300 years the modulus of compressibility then observed would be about 30% smaller. This conclusion has to be borne in mind particularly when calculating changes in the density of the interior of the earth as a result of gravitational effects. A compressibility about 30% higher than hitherto assumed should now be inserted in such calculations.

A characteristic and necessary result deriving from the assumption of a continuous variation of density and composition in the earth is a marked dispersion of the velocities of propagation at the boundary of the earth's "core" and a variation in the size of the earth's "core" with the frequency of the earthquake wave, a disturbance of higher frequency corresponding to a somewhat smaller "core". It is interesting, therefore, that these effects (dispersion and dependence of "core" diameter on frequency) have in fact been established experimentally by K. Altenburg by subjecting seismographic records to Fourier analysis.

1. Deutbarkeit der seismischen Diskontinuität am „Erdkern" durch stoffliche Inhomogenität einerseits, durch (stetige) Änderung der Viskosität anderseits

Es ist bekannt, daß die Beobachtung der *Fortpflanzungsgeschwindigkeit* der longitudinalen und transversalen Bebenwellen ein Mittel gibt, um über den Zustand der im Erdinnern vorhandenen Materie Aufschluß zu bekommen. Die Beziehungen, welche zwischen diesen *Geschwindigkeiten* und den *Materialkonstanten des Mediums*,

in welchem sich die Wellen ausbreiten, bestehen, sind für die Schlüsse, welche wir hinsichtlich des Erdinnern aus dem Verhalten der Bebenwellen ziehen können, grundlegend.

Diese Beziehungen sind, der üblichen Darstellung gemäß, für *feste Medien einerseits*, für *flüssige Medien anderseits* stark verschieden: In einem *festen Medium* breiten sich sowohl *Longitudinal-* als auch *Transversalwellen* aus, wobei die Ausbreitungsgeschwindigkeit V der longitudinalen Wellen und die Geschwindigkeit U der transversalen Wellen mit dem *Kompressionsmodul* k_a (dem reziproken Wert der Kompressibilität), dem Torsionsmodul T_a, sowie mit der Dichte ϱ der Substanz verknüpft sind durch die Beziehungen

$$V = \sqrt{\frac{k_a + \frac{4}{3} T_a}{\varrho}} \qquad \text{(longitudinale Wellen in festem Medium)} \tag{1}$$

bzw.

$$U = \sqrt{\frac{T_a}{\varrho}} \qquad \text{(transversale Wellen in festem Medium).} \tag{2}$$

In einer Flüssigkeit dagegen breiten sich nur longitudinale Wellen aus, wobei deren Ausbreitungsgeschwindigkeit aus dem Kompressionsmodul k'_a der Flüssigkeit und deren Dichte ϱ auf Grund der Beziehung

$$\mathfrak{V} = \sqrt{\frac{k'_a}{\varrho}} \qquad \text{(longitudinale Wellen in flüssigem Medium)} \tag{3}$$

zu bestimmen ist.

Von besonderer Bedeutung sind diese Beziehungen für die Diskussion der bekannten in 2900 km Tiefe auftretenden *Diskontinuität der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Bebenwellen*. Die Diskontinuität besteht bekanntlich darin, daß bis zu Tiefen unter der Erdoberfläche, welche kleiner als 2900 km sind, sowohl longitudinale als auch transversale Wellen fortgepflanzt werden, während sich in Tiefen, welche größer als 2900 km sind, nur longitudinale Wellen ausbreiten. Am Orte der seismischen Diskontinuität, d. h. an der Grenze des „Erdkerns" ist dann*

$$V = 13 \text{ km/sec} \tag{4}$$

$$U = 7{,}2 \text{ km/sec} \tag{5}$$

$$\mathfrak{V} = 8{,}5 \text{ km/sec.} \tag{6}$$

Nach der *Eisenkernhypothese* wird dieses Verhalten in bekannter Weise dadurch gedeutet, daß am Orte der seismischen Diskontinuität auch eine *stoffliche Diskontinuität*, d. h. die Grenze eines aus Eisen und Nickel bestehenden Erdkerns gegen einen aus Silikaten und Oxyden bestehenden festen Mantel angenommen wird. Da sich bei dieser Annahme sowohl die elastischen Konstanten als auch die Dichten beim Übergang durch die Grenze des Erdkerns sprunghaft ändern, können die in den Gl. (4), (5) und (6) angegebenen Geschwindigkeiten durch Einsetzen passender Konstanten in (1), (2) und (3) leicht gedeutet, d. h. mit diesen Formeln in Übereinstimmung gebracht werden.

Es ist aber nach W. Kuhn und A. Rittmann [1] äußerst wahrscheinlich, daß die Eisenkernhypothese aufgegeben werden muß und daß die seismische Diskontinuität

* Nach neueren Angaben von Gutenberg würde sogar $V \cong 13{,}6$ und $\mathfrak{V} = 7{,}5$ km/sec betragen. Vgl. hierzu *loc. cit.* I (Literaturverzeichnis Nr. 1) dortige Anmerkung 2, S. 217.

in 2900 km Tiefe *nicht* durch eine stoffliche Diskontinuität zu deuten ist, sondern durch eine *Abnahme der Viskosität*, bzw. durch eine Abnahme der für die Abklingung von Schubspannungen maßgebenden *Relaxationszeit* τ beim Übergang zu großen Tiefen des Erdinnern.

Der schwerwiegendste Einwand gegen die Eisenkernhypothese ist in der Unmöglichkeit begründet, eine plausible Erklärung für die Vorgänge zu finden, welche in *asymptotischer Weise* aus einem homogenen Urzustand zu einer Eisenkernerde mit der heutigen Viskosität, Temperaturdruckverteilung und sonstigen Zusammensetzung geführt haben sollen, wobei sich die letztgenannten Parameter innerhalb von $3 \cdot 10^9$ Jahren in größeren Tiefen kaum geändert haben können. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß die *Menge an Eisen*, welche benötigt würde, um eine Eisenkernerde aufzubauen, etwa 1,4mal so groß ist, als es der Gesamtmasse der Erde und der kosmischen Häufigkeit des Eisens relativ zur kosmischen Häufigkeit von Si, O, Mg usw. (Häufigkeit der Elemente außer Wasserstoff) entsprechen würde*.

Nach dieser Auffassung (von W. Kuhn und A. Rittmann) muß die Zusammensetzung der tieferliegenden Teile des Erdinnern im wesentlichen *homogen* und wenn veränderlich, dann *stetig veränderlich* sein (Zunahme des Wasserstoff- und Eisengehaltes, Abnahme des SiO_2-Gehaltes von außen nach innen).

Die Tatsache, daß sich transversale Wellen im äußeren, nicht aber im innern Teil des Erdkörpers ausbreiten können, hängt nach dieser Auffassung, wie schon bemerkt, mit der *hohen Viskosität* bzw. mit der großen, für die Relaxation von Schubspannungen geltenden *Relaxationszeit* τ im äußeren und einer geringeren Viskosität in den tieferen Teilen des Erdkörpers zusammen. Da bei Vorliegen *eines* Zusammenhaltsmechanismus die Relaxationszeit τ für Schubspannungen mit der Viskosität η des Mediums und dem Torsionsmodul $\boldsymbol{T}_a$ durch die Beziehung [2]

$$\eta = \boldsymbol{T}_a \cdot \tau \tag{7}$$

verknüpft ist und da die Viskosität des Erdkörpers als ganzem etwa $\eta = 10^{20}$ bis 10^{22} ist, ergibt sich tatsächlich biespielsweise für die ersten 2000 km unter Berücksichtigung der Feststellung, daß $\boldsymbol{T}_a$ von der Größenordnung 10^{12} dyn cm^{-2} ist, eine Relaxationszeit

$$\tau \simeq 10^8 - 10^{10}\,\text{sec} \text{ entsprechend } 3-300 \text{ Jahre} \tag{8}$$

(äußerste 2000 km des Erdkörpers).

Da die Periode der Bebenwellen etwa $\vartheta = 2-50$ sec beträgt, *ist hier die Abklingungszeit τ für Schubspannungen sehr viel größer als die Periode der bei der Ausbreitung von transversalen Wellen in Frage kommenden Schubbeanspruchungen*, so daß in diesem Gebiet tatsächlich eine ungehinderte Ausbreitung der transversalen Wellen und damit die Gültigkeit der Beziehungen (1) und (2) verständlich erscheint.

Beim Übergang von einer Tiefe von 2000 zu 2900 km würde nach W. Kuhn und A. Rittmann infolge der Zunahme der Temperatur und des Wasserstoffgehaltes, unter Umständen auch infolge Zusammenbruchs des Silikatsystems durch Reduktion des SiO_2 zu Si [3] die Viskosität auf etwa 10^{12} Poise und damit die Relaxationszeit τ [nach Gl. (7)] auf etwa 1 sec absinken. Wir hätten also

$$\tau \ll 10\,\text{sec} \tag{9}$$

(Erdkörper bei Tiefen über 2900 km).

* *loc. cit.* I, insbes. S. 224.

Für die Bebenwellen hätte dies den Übergang von einem Gebiet, in welchem $\tau \gg \vartheta$ (d. h. Relaxationszeit viel größer als Periode der Bebenwellen) ist, zu einem Gebiet, in welchem $\tau < \vartheta$ (d. h. die Relaxationszeit kleiner als die Periode der Bebenwellen) ist und damit eine rasche Absorption der transversalen Wellen zur Folge, also den Übergang zu einem Gebiet, in welchem Gl. (3) Gültigkeit hat.

Wenn ein Übergang von $\eta = 10^{22}$ zu $\eta = 10^{12}$ (also um 10 Zehnerpotenzen) auf einer Strecke von 500 km erfolgen würde, so würde eine Änderung von η und damit nach Gl. (7) eine Änderung von τ um einen Faktor 10 (um *eine* Zehnerpotenz) auf einer Strecke von etwa 50 km, eine Änderung um einen Faktor 2 durchschnittlich auf einer Strecke von etwa 15 km erfolgen. Man überlegt sich, daß diese Änderung rasch genug wäre, um eine Reflexion der Bebenwellen an der Grenze des „Erdkerns" zu ermöglichen, indem die Wellenlänge einer Bebenwelle von 5-sec-Periode ungefähr 50 km beträgt. Ebenso überlegt man sich, daß in solchem Falle eine *nur schwache Absorption der longitudinalen Wellen* beim Durchtritt derselben aus dem Gebiete hoher in Gebiete niedriger τ-Werte zu erwarten ist [4], eine Aussage, deren Richtigkeit durch die unten zu beschreibenden Versuche bestätigt wird.

2. Quantitative Deutbarkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten davon abhängig, ob Zusammenbruch der Schubbeanspruchbarkeit einen Teil des Kompressionsmoduls mit erfasst oder nicht

Wenn das Verschwinden der transversalen Wellen in einer Tiefe von 2900 km durch das angedeutete Verhalten der für die Abklingung von Schubspannungen geltenden Relaxationszeiten befriedigend erklärt wird, so zeigt es sich, daß die *quantitative* Deutung der in den Gl. (4), (5) und (6) angegebenen Zahlenwerte der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten eine sorgfältige Betrachtung erfordert.

Wenn bei gegebener Periode ϑ der Bebenwellen bei 2900 km Tiefe ein Übergang von $\tau > \vartheta$ zu $\tau < \vartheta$ und damit ein Zusammenbruch der Schubbeanspruchbarkeit der Materie erfolgt, so ist es denkbar, daß durch den Zusammenbruch der Schubbeanspruchbarkeit einfach der Schubmodul $\boldsymbol{T}_a$ in Gl. (1) und (2) wegfällt, ohne daß der Kompressionsmodul $\boldsymbol{k}_a$ dadurch berührt wird. In diesem Falle wäre in Gl. (3)

$$\boldsymbol{k}'_a = \boldsymbol{k}_a \tag{10}$$

(Annahme, daß der Kompressionsmodul durch den Zusammenbruch der Schubbeanspruchbarkeit nicht betroffen wird)

zu setzen. In diesem Falle müßte, da die Dichte ϱ keine sprunghafte Änderung an der Grenze des „Erdkerns" erfährt, auf Grund von (1), (2) und (3) zwischen den Fortpflanzungsgeschwindigkeiten V, U und $\mathfrak{V}$ die Beziehung

$$\mathfrak{V}^2 = V^2 - \tfrac{4}{3} U^2 \tag{10a}$$

bestehen. Auf Grund dieser Beziehung und der in Gl. (4) und (5) angegebenen Werte von V und U würde sich $\mathfrak{V} = 10$ km sec^{-1} ergeben, während nach (6) ein Wert von 8,5 km sec^{-1} (oder ein noch kleinerer Wert) beobachtet wird.

Der durch Gl. (10) gekennzeichneten Annahme kann man die Überlegung gegenüberstellen, daß mit dem Zusammenbruch der Zusammenhaltsmechanismen, welche im glasartig festen amorphen Medium die Schubbeanspruchbarkeit bedingen, auch ein Teil der Zusammenhaltsmechanismen, welche die Imkompressibilität

der Substanz bedingen oder erhöhen, durch Relaxation zum Verschwinden kommen. Oder auch: Es könnte dieselbe Molekülbeweglichkeit, welche ein rasches Verschwinden der Schubspannungen zur Folge hat, auch eine in nützlicher Frist auftretende Neuordnung der Moleküle bei einer Druckerhöhung möglich machen und damit *die Kompressibilität* erhöhen. In diesem Falle müßte

$$k'_a < k_a \tag{11}$$

(Annahme, daß der Kompressionsmodul durch den Zusammenbruch der Schubbeanspruchbarkeit teilweise mitbetroffen wird)

sein, so daß etwa gelten wird

$$k'_a = \alpha \cdot k_a, \quad \text{wobei} \quad \alpha < 1 \text{ ist.} \tag{11a}$$

Es hat in diesem Falle an Stelle von (10a) zu gelten

$$\mathfrak{V}^2 = \alpha (V^2 - \tfrac{4}{3} U^2), \quad \text{wobei} \quad \alpha < 1 \text{ ist.} \tag{11b}$$

Soviel uns bekannt ist, ist ein Hinweis auf diese Möglichkeit erstmals von W. Kuhn und A. Rittmann im Zusammenhang mit der Betrachtung über den Zustand des Erdinnern gemacht und durch den Hinweis gestützt worden (l. c. I), daß nach einer allgemeinen von P. W. Bridgman gemachten Feststellung die Kompressibilität von Flüssigkeiten höher zu sein pflegt als die von festen Stoffen.

Die erwähnte Feststellung, wonach die Beziehung (10a) durch die an der Grenze des „Erdkerns" beobachteten Geschwindigkeitswerte [Gl. (4), (5) und (6)] *nicht* erfüllt wird, ist, indem die Gültigkeit von (10) als selbstverständlich vorausgesetzt wurde, als Einwand gegen die stoffliche Homogenität oder Stetigkeit des Erdinnern geltend gemacht worden [5]. Die durch die Gl. (10) und (11) gegebenen Möglichkeiten sind also einander gegenübergestellt. Um eine *experimentelle Entscheidung* zu treffen, haben wir Versuche über die Fortpflanzung von longitudinalen und transversalen Wellen im Erweichungsgebiet amorpher Körper unternommen und es wurden die Beziehungen festgestellt zwischen dem Kompressionsmodul k'_a der flüssigen Substanz, in welcher sich die transversalen Wellen nicht fortpflanzen und dem Kompressionsmodul k_a der amorphen festen Substanz, in welcher sich sowohl longitudinale als transversale Wellen fortpflanzen.

3. Entscheid durch experimentelle Beobachtung der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten von Longitudinal- und Transversalwellen unterhalb, im Innern und oberhalb des Erweichungsgebietes amorpher Stoffe

Es wurde zu diesem Zwecke die Dichte, die Viskosität sowie die Geschwindigkeit von longitudinalen und transversalen Ultraschallwellen (Frequenz $\nu \sim 0{,}82 \cdot 10^6$ sec^{-1}) in einem organischen Kunstharz, dessen Erweichungspunkt bei 36° C liegt, im Temperaturintervall von 20° bis 150° C gemessen. Die Wahl eines organischen Glases als Versuchsobjekt hatte den Vorteil, daß der Übergang von einem Zustand, in welchem transversale Wellen sich ausbreiten können (Gebiet der Gültigkeit von Gl. (1) und (2)] zu einem Gebiet, in welchem sich nur longitudinale Wellen ausbreiten [Gebiet der Gültigkeit von Gl. (3)] bei einer Temperatur erfolgt (für Ultraschallwellen der Frequenz $\nu = 0{,}82 \cdot 10^6$ sec^{-1} bei etwa 65—75° C), bei welcher Messungen bequem durchgeführt werden konnten.

a) Besonderheit der Versuchssubstanz: Ausgedehntes Relaxationszeitspektrum; Allgemeines über das Verhalten solcher Substanzen

Die Wahl eines solchen Versuchskörpers brachte es mit sich, daß im Erweichungsgebiet der Substanz nicht mit *einem* einzigen für die Schubbeanspruchbarkeit maßgebenden Zusammenhaltsmechanismus und entsprechend nicht mit *einer* die Abklingung der Schubspannung beherrschenden Relaxationszeit, sondern mit einem ausgedehnten, die Abklingung der Schubspannungen bewirkenden *Relaxationszeitspektrum* zu rechnen war. Gleichzeitig war damit zu rechnen, daß das Ausmaß, in welchem sich die Relaxation der Schubspannungen auf die Kompressibilität auswirkt, für verschiedene Teile des Schubspannungs-Relaxationszeitspektrums verschieden sein wird. Ebenso ist in solchem Falle die Viskosität nicht mehr durch die Beziehung (7), sondern durch ein Integral

$$\eta = \int_0^\infty \frac{d\boldsymbol{T}_0}{d\tau}\,\tau\,d\tau \tag{12}$$

gegeben. Für diesbezüglichen Berechnungen kann auf eine ausführliche, im Druck befindliche Arbeit verwiesen werden [6], ebenso für die Einzelheiten der experimentellen Anordnung und einen Teil der Beobachtungsdaten.

Selbstverständlich zeigt die Berechnung, daß der Übergang von dem Gebiet, in welchem die Gl. (1) und (2) gelten, zu dem Gebiet, in welchem Gl. (3) gilt, in Wirklichkeit *stetig* erfolgt. Die Formeln (1) und (2) einerseits, die Formel (3) andererseits stellen Grenzfälle dar von zwei Gleichungen, von denen die eine die Ausbreitung (Geschwindigkeit und Absorption) der longitudinalen Wellen, die andere die der transversalen Wellen im gesamten Gebiet wiedergibt.

Der Grenzfall der Gültigkeit von Gl. (1) und (2) liegt dann vor, wenn die Schwingungsdauer der mechanischen Beanspruchung ϑ viel kleiner ist als *alle* im Relaxationszeitspektrum der Substanz bei der betreffenden Temperatur vorkommenden Relaxationszeiten τ_i; in Formeln, wenn

$$\vartheta \ll \tau_i \tag{13}$$

(charakteristisch für glasartig starren Körper)

gilt.

Umgekehrt liegt der Grenzfall der Gültigkeit von Gl. (3), also der Fall einer Flüssigkeit dann vor, wenn ϑ viel größer ist als *alle* bei einer Torsionsdeformation auftretenden Relaxationszeiten:

$$\vartheta \gg \tau_i \tag{14}$$

(charakteristisch für Flüssigkeit).

Wenn unter bestimmten Bedingungen von Druck und Temperatur alle Relaxationszeiten endlich sind, was z. B. auch für die äußeren Teile des Erdinnern zutreffen dürfte [s. Gl. (8)], so entnimmt man den Beziehungen (13) und (14), daß sich *dieselbe* Substanz im Falle einer hochfrequenten Beanspruchung als glasartig fester Körper verhält mit einem bestimmten Torsionsmodul $\boldsymbol{T}_a$ [Gl. (1) und (2)], im Falle einer niedrig-frequenten oder statischen Beanspruchung dagegen wie eine Flüssigkeit, welche gemäß Gl. (7) oder (12) eine bestimmte, vom genauen Wert der (niedrigen) Frequenz praktisch unabhängige Viskosität besitzt. Die Frage, ob eine gegebene Substanz als glasartig fester Körper [mit Gültigkeit von Gl. (1) und (2)]

oder als Flüssigkeit [mit Gültigkeit von Gl. (3)] anzusprechen ist, hängt von der Frequenz der mechanischen Beanspruchung, welcher der Körper ausgesetzt ist, ab.

b) Ergebnisse der Beobachtung

Als *Versuchssubstanz* wurde, wie bereits erwähnt, ein organisches Glas verwandt. Es wurde uns von der *Imperial Chemical Industries Ltd.* zur Verfügung gestellt und ist, nach Angabe dieser Firma, ein Polyester, der durch Kondensation eines polyvalenten Alkohols mit einer polyvalenten Säure hergestellt wurde. Die Substanz ist bei Zimmertemperatur glashart und durchsichtig, innere Spannungen verschwinden bei 28°C im Laufe von etwa 2 Stunden, bei 36°C augenblicklich. Die bei verschiedenen Temperaturen beobachteten Viskositäten sind in Tabelle 1 zusammengestellt, wobei mit Hilfe von Formeln extrapolierte Werte in Klammern gesetzt sind. Die Dichte war bei 20°C gleich $\varrho_4^{20} = 1{,}290$; im Temperaturbereich zwischen 20° und 160°C ist sie gegeben durch die Formel

$$\varrho = 1{,}305 - 7{,}80 \cdot 10^{-4} t + 4{,}7 \cdot 10^{-7} t^2. \tag{15}$$

Die an der Versuchssubstanz festgestellten longitudinalen und transversalen Schallgeschwindigkeiten V bzw. U und $\mathfrak{V}$ sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb. 1 wiedergegeben.

Tabelle 1. Viskosität η; Torsionsmodul T_a; für die Abklingung der Schubspannungen geltende mittlere Relaxationszeiten $\bar{\tau}$ und Kompressionsmodul k_a in Abhängigkeit von der Temperatur.
Extrapolierte Werte sind in Klammern gesetzt.

t °C	η (Poise)	$T_a \cdot 10^{-10}$ Dyn/cm²	$\bar{\tau}$ (sec)	$k_a \cdot 10^{-10}$ Dyn/cm²
20	$(1{,}15 \cdot 10^{13})$	1,95	$(5{,}90 \cdot 10^{2})$	5,17
30	$(4{,}57 \cdot 10^{9})$	1,71	$(2{,}68 \cdot 10^{-1})$	4,87
40	$(5{,}62 \cdot 10^{8})$	1,48	$(3{,}79 \cdot 10^{-2})$	4,66
50	$1{,}69 \cdot 10^{7}$	1,27	$1{,}33 \cdot 10^{-5}$	4,44
60	$9{,}06 \cdot 10^{5}$	1,08	$8{,}39 \cdot 10^{-5}$	4,22
65	$2{,}70 \cdot 10^{5}$	0,990	$2{,}73 \cdot 10^{-5}$	4,11
70	$9{,}33 \cdot 10^{4}$	0,975	$1{,}03 \cdot 10^{-5}$	4,00
75	$3{,}46 \cdot 10^{4}$	0,825	$4{,}19 \cdot 10^{-6}$	3,90
80	$1{,}41 \cdot 10^{4}$	0,746	$1{,}89 \cdot 10^{-6}$	3,79
85	$6{,}34 \cdot 10^{3}$	0,674	$9{,}41 \cdot 10^{-7}$	3,67
90	$3{,}10 \cdot 10^{3}$	0,603	$5{,}14 \cdot 10^{-7}$	3,56
100	$(8{,}93 \cdot 10^{2})$	(0,476)	$(1{,}88 \cdot 10^{-7})$	(3,32)
110	$(3{,}21 \cdot 10^{2})$	(0,365)	$(8{,}78 \cdot 10^{-8})$	(3,11)
120	$(1{,}36 \cdot 10^{2})$	(0,269)	$(5{,}05 \cdot 10^{-8})$	(2,89)
130	$(6{,}73 \cdot 10)$	(0,188)	$(3{,}58 \cdot 10^{-8})$	(2,67)
140	$(3{,}72 \cdot 10)$			(2,44)
150	$(2{,}25 \cdot 10)$			(2,22)
160	$(1{,}48 \cdot 10)$			(1,95)

c) Ausbreitung von Transversalwellen in tropfbaren Flüssigkeiten

Es ist aus dieser Abbildung zu ersehen (Kurve $A'B'$), daß die Geschwindigkeit der transversalen Wellen in einem Temperaturbereich zwischen 20 und 75°C gemessen werden konnte. Die eingetragene Kurve entspricht den nach einer photographischen Methode durchgeführten Messungen. Visuell konnte die Ausbreitung

der transversalen Wellen, was aus der Abbildung nicht ersichtlich ist, sogar bis 80 oder 85°C verfolgt werden. Dabei besitzt die Versuchssubstanz bei 75°C nach Tabelle 1 eine Viskosität von etwa $3 \cdot 10^4$ Poise, bei 90°C von etwa $3 \cdot 10^3$ Poise,

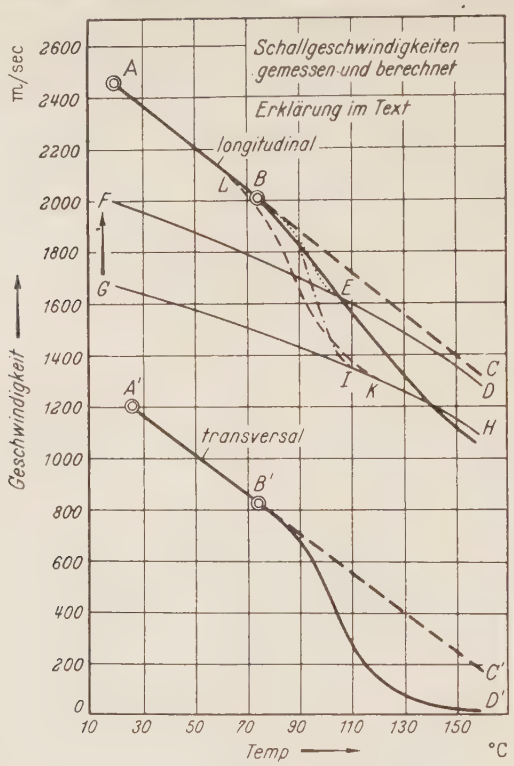

Fig. 1. Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Longitudinal- und Transversalwellen im Versuchskörper in Abhängigkeit von der Temperatur. Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit dem unter verschiedenen Annahmen berechneten Verlauf.

Kurve $ALBEH$ und $A'B'$ experimentell beobachtet.

Kurve ABC: Verlauf, welcher im Falle $\vartheta \ll \tau_i$ (glasartig harter Körper) zu erwarten wäre.

Kurve FED: Verlauf, welcher im Falle $\vartheta \gg \tau_i$ (Flüssigkeit) und im Falle $\alpha = 1$ [Fehlen einer Relaxation des Kompressionsmoduls; Fall $k_a = k'_a$; Gl. (12a)] zu erwarten wäre.

Kurve $GIKH$: Verlauf, welcher im Falle $\vartheta \gg \tau_i$ (Flüssigkeit und im Falle $\alpha = 0{,}7$ [30%ige, mit dem Wegfall der Schubbeanspruchbarkeit verbundene Relaxation des Kompressionsmoduls. Fall $k'_a = 0{,}7\, k_a$; Gl. (11a)] zu erwarten wäre.

Kurve $ABED$: Übergang von Kurve AB zu Kurve FED berechnet mit $\alpha = 1$ und Vorliegen eines aus einer scharfen Linie bestehenden Relaxationszeitspektrums.

Kurve $ABIKH$: Übergang von Kurve AB zu Kurve GH, berechnet für $\alpha = 0{,}7$, und Vorliegen eines aus einer scharfen Linie bestehenden Relaxationszeitspektrums.

Kurve $ALKH$: Übergang von Kurve AB zu Kurve GH, berechnet für $\alpha = 0{,}7$ und Vorliegen eines aus einer breiten Bande bestehenden Relaxationszeitspektrums.

Die experimentelle Kurve $ABEH$ mündet in die Kurve GIH, nicht in die Kurve FED ein und zeigt damit eine beim Verschwinden der Schubbeanspruchbarkeit erfolgende etwa 30%ige Relaxation des Kompressionsmoduls an.

wobei die letztere Viskosität etwa der von Bienenhonig bei Zimmertemperatur entspricht. Wie schon erwähnt, verschwinden mechanische Spannungen praktisch genommen momentan (mit einer Relaxationszeit von einer bis einigen Zehntelsekunden)

bei 36°C. *Es besteht also kein Zweifel, daß die Versuchssubstanz bei Temperaturen, bei welchen die Ausbreitung von transversalen Wellen einwandfrei beobachtet werden kann* (insbesondere im Bereich zwischen 36°C und 75 bis 85°C) *eine regelrechte Flüssigkeit ist.*

Aus der gemessenen Fortpflanzungsgeschwindigkeit U der transversalen Wellen und der gemessenen [durch Gl.(15) wiedergegebenen] Dichte ϱ erhalten wir nach Gl.(2) den Torsionsmodul $\boldsymbol{T}_a$ der Versuchssubstanz. Die den verschiedenen Temperaturen entsprechenden, so erhaltenen $\boldsymbol{T}_a$-Werte sind in Spalte 3 von Tabelle 1 zusammengestellt, während die Werte von $\boldsymbol{k}_a$ in ähnlicher Weise (auf Grund der longitudinalen Geschwindigkeiten V, der $\boldsymbol{T}_a$- und der ϱ-Werte) in Spalte 5 derselben Tabelle enthalten sind. Auf Grund der $\boldsymbol{T}_a$-Werte und der gemessenen Viskositäten η können wir mit Hilfe der auch im allgemeinen Falle gültigen, aus (12) und der Beziehung $\boldsymbol{T}_a = \int_0^\infty \frac{d\boldsymbol{T}_a}{d\tau}\, d\tau$ folgenden Beziehung

$$\eta = \boldsymbol{T}_a \cdot \bar{\tau} \tag{16}$$

die für die Abklingung der Schubspannungen maßgebende mittlere *Relaxationszeit* $\bar{\tau}$ berechnen. Den Zahlen, welche in der 4. Spalte von Tabelle 1 angegeben sind, entnehmen wir, daß bei einer Temperatur von 75°C die mittlere Relaxationszeit $\bar{\tau}$ gleich $4{,}2 \cdot 10^{-6}$, bei 90° dagegen $\bar{\tau} = 0{,}5 \cdot 10^{-6}$ sec beträgt. Zusammen mit der an Hand von Fig. 1 getroffenen Feststellung, wonach die transversalen Wellen oberhalb 80—90°C nicht mehr zu beobachten sind, besagt dies, *daß das Verschwinden der transversalen Wellen, so wie es auf Grund von (13) und (14) erwartet werden muß, bei denjenigen Temperaturen erfolgt, bei denen die für die Abklingung der Torsionsspannungen wirksame Relaxationszeit ungefähr gleich der Schwingungsdauer* ϑ *der für die Versuche verwendeten transversalen Wellen ist* ($\vartheta \sim 1{,}2 \cdot 10^{-6}$ sec). Es bestätigt sich die Erwartung, daß eine regelrechte Flüssigkeit die Ausbreitung von transversalen Wellen gestattet, wenn ihre Viskosität hoch oder die Frequenz der mechanischen transversalen Wellen groß genug ist. Auf die Verhältnisse im Erdinnern übertragen besagt diese Feststellung, *daß auch in den äußersten 2900 km des Erdkörpers, in welchen sich ja transversale Bebenwellen fortpflanzen, keine kristallinisch feste Substanz vorhanden zu sein braucht.* Ein Schmelzfluß, welcher eine Viskosität von beispielsweise 10^{20} bis 10^{22} Poise und demgemäß die in Gl.(8) angegebene Relaxationszeit für transversale Schubbeanspruchungen besitzt, *gewährleistet die Ausbreitung der transversalen Bebenwellen genau so gut, wie eine kristallinisch feste Substanz es tun würde.*

d) Feststellungen über die Abhängigkeit der $\boldsymbol{T}_a$- *und* $\boldsymbol{k}_a$-*Werte von der Temperatur*

Im Temperaturbereich zwischen 20 und 70°C (Bereich A bis B bzw. A' bis B') ist weder bei den longitudinalen noch bei den transversalen Wellen eine nennenswerte Absorption festzustellen. Die in diesem Temperaturbereich auftretende, ziemlich genau lineare Temperaturabhängigkeit der Ausbreitungsgeschwindigkeiten ist daher *nicht* irgendwelchen Relaxationserscheinungen zuzuschreiben, sondern dem Umstande, daß die Dichte ϱ und mit ihr auch die Grundwerte des Torsionsmoduls und des Kompressionsmoduls mit steigender Temperatur abnehmen. Die Kurvenstücke AB und $A'B'$ entsprechen somit der Änderung der ϱ-, $\boldsymbol{T}_a$- und $\boldsymbol{k}_a$-Werte, welche infolge der Wärmeausdehnung auftritt, wenn alle $\tau_i \gg \vartheta$ bleiben [Bereich

Gl. (13)]. Es ist anzunehmen, daß sich dieser Temperaturgang der ϱ-, T_a- und k_a-Werte in ähnlicher Weise auch oberhalb 75° fortsetzen würde, wenn wir die Periode ϑ der Schallwellen so heruntersetzen könnten, daß wir auch bei den höheren Temperaturen im Gültigkeitsbereich der Gl. (13) bleiben würden. Das heißt *wir würden im Falle $\vartheta \ll \tau_i$ Ausbreitungsgeschwindigkeiten erwarten, welche ungefähr durch lineare Fortsetzung der Kurven A B bzw. A′ B′ gegeben wären*, ein Verlauf, der in Abb. 1 durch die gestrichelten Kurvenstücke BC und $B'C'$ angedeutet ist. Dies wiederum bedeutet, daß die im Temperaturbereich oberhalb 75°C gültigen T_a- und k_a-Werte auf Grund der den Kurvenstücken BC bzw. $B'C'$ entsprechenden V- und U-Werten, sowie der gemessenen Dichte ϱ [Gl. (15)] unter Zugrundelegung der Gl. (1) und (2) annähernd zu bestimmen sind.

Es ist ziemlich sicher, daß die Extrapolation der Kurvenstücke AB und $A'B'$ durch die Kurven BC und $B'C'$ bei viel höheren Temperaturen (z. B. bei 140° C) keine gute Näherung mehr ist. Es ist vielmehr zu erwarten, daß die Kurven bei höherer Temperatur weniger steil, mehr parallel zur Abszissenachse verlaufen werden. Eine solche, in gewissen Grenzen bleibende, für die longitudinalen und die transversalen Wellen einigermaßen analoge Abweichung vom geradlinigen Verlauf der Kurvenstücke BC und $B'C'$ würde keine Änderung der im folgenden zu ziehenden Schlußfolgerungen mit sich bringen, so daß wir die Kurvenstücke BC und $B'C'$ als für unsere Zwecke brauchbare Näherungen verwenden werden.

e) Relaxation des Schubmoduls und Nachweis einer gleichzeitig erfolgenden teilweisen Relaxation des Kompressionsmoduls oberhalb 90°C

Wir haben bemerkt, daß die transversalen Wellen oberhalb etwa 90°C nicht mehr beobachtet werden können und wir entnehmen der Abb. 1, daß die Geschwindigkeit der longitudinalen Wellen oberhalb 70°C allmählich und stark unter die dem Kurvenstück BC entsprechenden Beträge absinkt. Beides, das Verschwinden der transversalen Wellen und das Absinken der Ausbreitungsgeschwindigkeit der longitudinalen Wellen, sind durch die Relaxation des Torsionsmoduls (sowie eines Teils des Kompressionsmoduls), d. h. durch einen stetigen Übergang vom Gültigkeitsbereich der Gl. (1) und (2) zum Gültigkeitsbereich der Gl. (3) zu deuten. Der Übergang ist aber davon abhängig, ob mit der Relaxation des Torsionsmoduls eine teilweise Relaxation des Kompressionsmoduls verbunden ist oder nicht, so daß wir aus den beobachteten Kurven zwischen den Möglichkeiten (10) und (11) entscheiden können.

Betrachten wir zunächst die *Annahme Gl. (10), wonach der Kompressionsmodul beim Übergang vom glasartig festen zum flüssigen Zustande keinerlei Relaxation erfährt.* Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit $\mathfrak{V}$ für longitudinale Wellen in der Flüssigkeit, d. h. für Wellen, deren Periode $\vartheta \gg \tau_i$ ist, wäre dann durch Gl. (10a) gegeben, wobei V und U durch die Kurven ABC und $A'B'C'$ von Fig. 1 gegeben sind. Diese Größe ist durch die Kurve FED von Abb. 1 wiedergegeben.

Als zweites betrachten wir den *Fall Gl. (11)* und setzen in Gl. (11a) versuchsweise $\alpha = 0{,}7$. Das würde bedeuten, daß $k_a' = 0{,}7\, k_a$ wird, d. h. *daß mit dem Verschwinden des Torsionsmoduls auch eine Erniedrigung des Kompressionsmoduls*, bzw. eine Erhöhung der Kompressibilität um 30% verbunden ist. In diesem Falle wäre für die Flüssigkeit, d. h. für Wellen, deren Periode $\vartheta \gg \tau_i$ ist, die longitudinale Geschwindigkeit $\mathfrak{V}$ durch Gl. (11b) gegeben. Die in diesem Falle für $\mathfrak{V}$ erhaltene Kurve ist in Fig. 1 als Kurve $GIKH$ eingetragen.

Falls jetzt bei steigender Temperatur (oberhalb 70°) die durch das Verschwinden der transversalen Wellen dokumentierte Relaxation des Torsionsmoduls, der

Übergang vom Bereich (13) zum Bereich (14) stattfindet, so muß die longitudinale Geschwindigkeit vom Verlauf *A B im Bereich (13) in die Kurve E D im Bereich (14) übergehen, falls mit der Relaxation des Torsionsmoduls keine Änderung des Kompressionsmoduls verbunden ist, in die Kurve G H dagegen, wenn mit der Relaxation des Torsionsmoduls eine etwa 30%ige Erniedrigung des Kompressionsmoduls verknüpft ist.*

Der Übergang würde stetig sein und etwas verschieden, je nachdem für die Relaxation des Schubmoduls eine einzige Relaxationszeit oder ein Relaxationszeitspektrum zugrunde gelegt wird. Einzelne solcher Möglichkeiten sind auf Grund theoretisch berechneter Formeln, für welche auf die ausführliche Arbeit verwiesen sei, in Abb. 1 durch die Kurven *A B E D*, *A B I H* und *A L K H* wiedergegeben.

Die Erfahrung zeigt nun (Kurve *A B E H*), daß mit steigender Temperatur von einem Einmünden der experimentellen Kurve in die Kurve *F E D keine Rede ist, daß die experimentelle Kurve vielmehr in die Kurve G I H einmündet.* Alle in Frage kommenden Änderungen an den Kurven $B'C'$ und BC ändern nichts an dieser Feststellung. Die Übereinstimmung bei hoher Temperatur würde mit $\alpha = 0{,}65$ sogar noch etwas besser als mit $\alpha = 0{,}7$ ausfallen. *Die Versuche zeigen somit, daß wir die Annahme Gl. (10) fallen lassen und Gl. (11) mit α ungefähr gleich 0,7 als richtig betrachten müssen. Das heißt es zeigen die Versuche, daß in dem Temperaturgebiet, in welchem die Beobachtbarkeit der transversalen Wellen aufhört, ein beschleunigtes Absinken der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der longitudinalen Wellen stattfindet und daß das Ausmaß, in welchem letzteres zutrifft, nur verstanden werden kann, wenn ungefähr gleichzeitig mit der Relaxation des Torsionsmoduls eine Relaxation von etwa 30 bis 35% des Kompressionsmoduls eintritt, wenn α in Gl. (11a) etwa gleich 0,65 bis 0,7 gesetzt wird.*

4. Übertragung auf Verhältnisse an der Grenze des „Erdkerns"

Wir hatten nun eingangs festgestellt, daß bei Fehlen einer stofflichen Diskontinuität am „Erdkern" im Falle $k_a = k'_a$ [Gl. (10)] die Beziehung (10a) gelten müßte, eine Beziehung, welche mit den in den Gl. (4), (5) und (6) angegebenen Zahlen in Widerspruch steht. Nun haben aber die vorstehenden Versuche an einem amorphen Körper gezeigt, daß $k'_a = \alpha \cdot k_a$ ist und wir haben für α die Größe

$$\alpha = 0{,}65 \text{ bis } 0{,}7 \tag{17}$$

gefunden. Nehmen wir jetzt an, daß sich die an der Grenze des „Erdkerns" vorhandene Materie ähnlich wie unsere Versuchssubstanz verhält, so tritt an die Stelle von Gl. (10a) die Beziehung (11b). Setzen wir hierin für V und U die Zahlenwerte aus (4) und (5) ein, so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{V} &= 8{,}4\,\mathrm{km\,sec^{-1}}, \quad \text{wenn} \quad \alpha = 0{,}70 \quad \text{gesetzt wird,} \\ \mathfrak{V} &= 8{,}1\,\mathrm{km\,sec^{-1}}, \quad \text{wenn} \quad \alpha = 0{,}65 \quad \text{gesetzt wird.} \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Es ist offensichtlich, *daß die in (18) erhaltenen Zahlen mit (6) innerhalb der zu erwartenden Grenzen übereinstimmen.* Wenn wir also annehmen, daß an der Grenze des Erdkerns *keine stoffliche Diskontinuität* vorliegt, daß dort vielmehr infolge Absinkens der Relaxationszeiten von Werten $\tau > \vartheta$ zu Werten $\tau < \vartheta$ die Fortpflanzung der transversalen Wellen aufhört, so erhalten wir eine Abnahme der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der longitudinalen Wellen von V auf $\mathfrak{V}$, wobei

der Betrag von $\mathfrak{V}$ (longitudinale Geschwindigkeit innen) aus V (longitudinale Geschwindigkeit außen) und U (transversale Geschwindigkeit außen) mit Hilfe von (11b) zu berechnen ist. *Für $\mathfrak{V}$ erhalten wir dann den richtigen Zahlenwert, sofern wir annehmen, daß bei der Materie am „Erdkern" eine teilweise Relaxation des Kompressionsmoduls gleichzeitig mit der Relaxation des Torsionsmoduls und in ähnlichem relativem Umfange wie bei dem von uns untersuchten Glase stattfindet. Es ist klar, daß damit jede Notwendigkeit einer stofflichen Diskontinuität oder auch einer Diskontinuität der Dichte, wie sie von* W. H. Ramsey [7] *vorgeschlagen wurde, an der Grenze des „Erdkerns" wegfällt.*

Die Feststellung, daß wir in der Lage waren, die Ausbreitungsgeschwindigkeit der longitudinalen Wellen in dem *gesamten Temperaturbereich*, also auch in dem Bereich, in welchem die Relaxation des Torsionsmoduls und eines Teils des Kompressionsmoduls stattfindet, zu messen (Kurve $ABEH$ von Abb. 1) zeigt überdies, in Übereinstimmung mit hier nicht wiedergegebenen Formeln, daß die Absorption der longitudinalen Wellen im Übergangsgebiet nur bescheidene Beträge annimmt.

5. Dynamischer und statischer Kompressionsmodul der äusseren Teile des Erdkörpers

Wir haben im Anschluß an die Beziehungen (13) und (14) betont, daß die Frage, ob sich ein gegebener Stoff als glasartig fester Körper [Kompressionsmodul k_a und Torsionsmodul T_a gemäß Gl. (1) und (2)] oder als Flüssigkeit [Kompressionsmodul k'_a gemäß Gl. (3)] verhält, davon abhängt, ob $\vartheta \ll \tau_i$ oder ob $\vartheta \gg \tau_i$ ist. Da wir jetzt gesehen haben, daß $k'_a < k_a$ ist [Gl. (11a) und (17)], so bedeutet diese Feststellung unter anderem, *daß wir bei einem amorphen Körper zwischen einem dynamischen und einem statischen Kompressionsmodul (k_a und k'_a) zu unterscheiden haben.* Ist im glasartig festen Zustande der Kompressionsmodul

$$k = k_a \tag{19}$$

(Versuchsdauer viel kleiner als die vorkommenden Relaxationszeiten),

so ist er im glasartig flüssigen Zustande

$$k = \alpha\, k_a = k'_a \tag{20}$$

(Versuchsdauer viel größer als die vorkommenden Relaxationszeiten).

Im Zwischengebiet ist der Kompressionsmodul durch eine komplexe Größe darzustellen.

Wenn wir nun annehmen, daß die Materie im Erdinnern sich ähnlich wie die uns zugänglichen amorphen Stoffe verhält, *so muß der Unterschied zwischen (19) und (20) auch für das Erdinnere gelten.*

Nun gilt für die äußersten 2000 km des Erdkörpers nach Gl. (8) $\tau = 3 - 300$ Jahre. Messen wir hier die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Bebenwellen, welche eine Periode z. B. 10 bis 100 sec besitzen, so messen wir offenbar unter den Bedingungen (19), also *den bei relativ sehr kurzer Versuchsdauer auftretenden Kompressionsmodul.* Ist, wie wir jetzt wissen, α von 1 verschieden, so muß *dieselbe* Substanz bei lange dauernder Druckbeanspruchung *nicht* den für kurze Versuchsdauer charakteristischen Kompressionsmodul k_a, sondern *den für lange dauernde Druckbeanspruchung charakteristischen Kompressionsmodul $k'_a = 0{,}7 \cdot k_a$ aufweisen.*

Dabei hat hier wegen Gl. (8) *als lange dauernde Beanspruchung eine solche zu gelten, bei welcher derselbe Druck mehr als 3—300 Jahre lang wirkt.* Das letztere ist nun bestimmt für den in den verschiedenen Tiefen des Erdkörpers durch *den Druck* hervorgebrachten Kompressionszustand, also *für die Dichte, soweit sie durch die Kompressibilität der Materie und die Gravitation bedingt wird, der Fall.* Das heißt, es ist für die Berechnung der durch die Gravitation bewirkten Kompression der Materie im gesamten Teil des

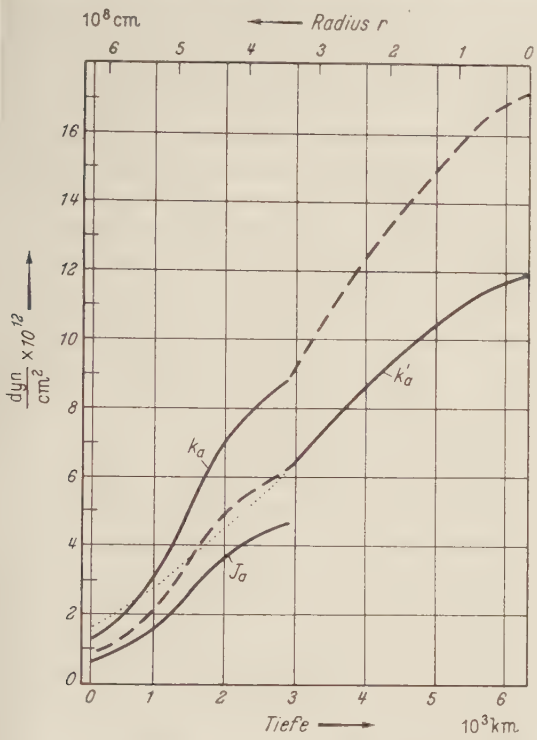

Fig. 2. Dynamischer und statischer Kompressionsmodul (k_a und k'_a), sowie Torsionsmodul T_a im Erdinnern. Ausgezogene Kurventeile: Experimentell aus der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Bebenwellen und der Dichte ϱ: diese Kurventeile sind aus der Arbeit von W. Kuhn und A. Rittmann, Geolog. Rundschau **32** 1941 215, dortige Abb. 10, entnommen. Gestrichelte Kurventeile: k_a ist im Innern des „Erdkerns" gleich $k'_a \cdot 1{,}43$ gesetzt; k'_a ist außerhalb des „Erdkerns" gleich $k_a \cdot 0{,}7$ gesetzt. Die punktierte Variante für k'_a würden an der Erdoberfläche ungefähr in den für Eisen geltenden Wert übergehen; s. Text.

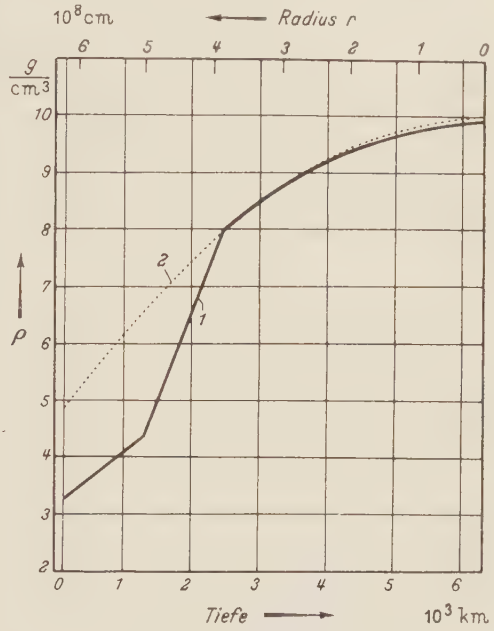

Fig. 3. Dichte ϱ im Erdinnern. Die ausgezogene Kurve 1, welche bei kontinuierlicher Dichtenverteilung im Erdinnern der Gesamtmasse und dem Trägheitsmoment der Erde Rechnung trägt, ist der Arbeit von W. Kuhn und A. Rittmann, Geolog. Rundschau 1941 **32** 215, dortige Abb. 7, entnommen. Die punktierte Kurve 2 gibt die Dichte, welche die im Erdkern vorhandene Materie auf Grund der Kompressibilität (k'_a gemäß Abb. 2) in den verschiedenen Tiefen auf Grund des dort vorhandenen Druckes besitzen würden. (Für diese Drucke s. Abb. 4.)

äußeren Erdkörpers, in welchem sich longitudinale *und* transversale Wellen fortpflanzen, *nicht die aus seismischen Daten ermittelte Kompressibilität, sondern eine etwa* um *30% größere Kompressibilität* (ein um 30% kleinerer Kompressionsmodul) *einzusetzen.* In Abb. 2 sind die Kompressionsmoduln k_a und k'_a des Erdinnern dargestellt. Die ausgezogenen Kurventeile d. h. die Kurven für den Tiefenbereich 0 bis 2900 km im Falle von k_a und für den Bereich 2900 bis

6400 km im Falle von k'_a entsprechen den Werten, welche sich aus den beobachteten Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Bebenwellen unter Zugrundelegung der in Abb. 3, Kurve 1 wiedergegebenen Dichtenkurve ergeben. Der gestrichelte Teil der Kurve k_a für den Bereich von 2900 bis 6400 km Tiefe ist aus der für k'_a geltenden Kurve durch Multiplikation der Ordinatenwerte mit $1/0{,}7$ ($= 1{,}43$) erhalten und der gestrichelte Teil der Kurve k'_a (für den Bereich von 0 bis 2900 km Tiefe) aus der für k_a geltenden Kurve durch Multiplikation der Ordinatenwerte mit 0,7, also dadurch, daß $k'_a = k_a \cdot 0{,}7$ gesetzt wurde. Die Tatsache, daß die Beziehung (11b) mit $\alpha = 0{,}7$ erfüllt ist, hat in Abb. 2 zur Folge, daß sich der gestrichelte Teil der Kurve für k'_a an den ausgezogenen (beobachteten) Teil ohne merkbare Unstetigkeit anschließt. In Einzelheiten können sich die Kurven natürlich noch ändern; sie geben nicht mehr als eine Orientierung. Die Kurve k'_a würde die *statische Kompressibilität* [Kompressionsmodul für $\vartheta \gg \tau_i$; Bereich Gl. (14)] des gesamten Erdinneren wiedergeben.

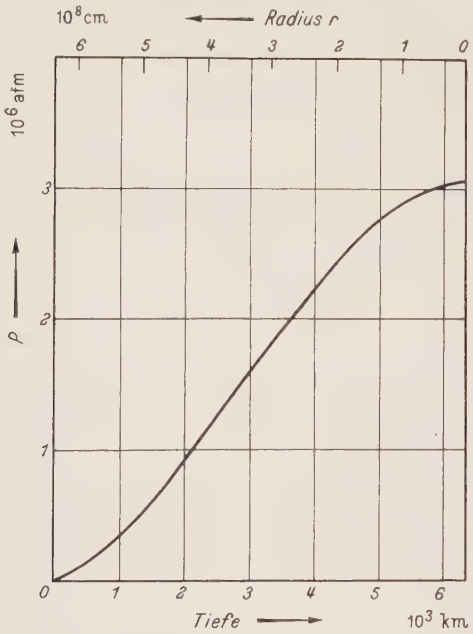

Fig. 4. Druck p im Erdinnern bei kontinuierlicher Dichteverteilung; entnommen aus W. Kuhn und A. Rittmann, Geolog. Rundschau 1941 **32** 215, dortige Abb. 9.

Wenn man, was sicher *nicht zutrifft*, annehmen würde, daß überhaupt keine stoffliche Differentiation der im Erdkörper vorhandenen Materie vorliegen würde, könnte man, wenn wir die Dichte im Erdmittelpunkt gleich $\varrho_0 = 10\ \mathrm{g\ cm^{-3}}$ setzen, auf Grund des *statischen* Kompressionsmoduls k'_a (Abb. 2) und der in den verschiedenen Tiefen vorhandenen Drucke (Abb. 4) einen von der Kompressibilität allein herrührenden Gang der Dichte vom Erdmittelpunkt bis zur Oberfläche berechnen. Es wäre, wenn ϱ_0 die Dichte im Mittelpunkt ist, in einem Abstande r vom Erdmittelpunkt die Dichte ϱ_r gegeben durch

$$\varrho_r = \varrho_0\, e^{\int_0^r \frac{dp}{dr}\frac{1}{k'_a}\,dr}. \tag{21}$$

Der in solcher Weise der *Kompressibilität allein* entsprechende Gang der Dichte ist in Abb. 3 als (gestrichelte) Kurve 2 eingetragen. Man sieht, daß die Annahme völliger Homogenität des Erdkörpers zusammen mit den k'_a-Werten den Dichteverlauf (von $r = 0$ bis etwa $r = 4 \cdot 10^8$ cm) gut wiedergibt, daß aber die „wirkliche Dichte" (Kurve 1 von Abb. 3) für $r > 4 \cdot 10^8$ cm in zunehmendem Maße kleiner als die unter Annahme völliger Homogenität folgende Kurve 2 von Abb. 3 ist. Der Unterschied zwischen Kurve 1 und 2 der Abb. 3 wäre der etwa bei $r = 4 \cdot 10^8$ cm einsetzenden, überall stetig verlaufenden und namentlich in den äußersten Teilen des Erdkörpers groß werdenden *Änderung der stofflichen Zusammensetzung* zuzuschreiben. Wenn man der in der Nähe des Erdmittelpunktes vorhandenen Materie

überall den durch die Kurve k'_a wiedergegebenen Verlauf des statischen Kompressionsmoduls zuerteilt, so würde die im „Erdkern" vorhandene Materie bei Entspannung auf 1 Atm, wie Kurve 2 von Abb. 3 zeigt, eine Dichte von ungefähr $\varrho = 4{,}85$ g cm^{-3} besitzen.

Wenn man derselben Materie im Bereich zwischen $r = 4 \cdot 10^8$ und $6{,}4 \cdot 10^8$ cm an Stelle der durch die gestrichelte Kurve von Abb. 2 gegebenen Werte von k'_a die durch die punktierte Kurve gegebenen Werte zuordnen würde, so würde die Dichte der auf 1 Atm entspannten „Erdkern"-Materie anstatt 4,85 ungefähr 5,6 g cm^{-3} betragen. Die genannte punktierte Kurve für k'_a ist dadurch gekennzeichnet, daß der k'_a-Wert bei $p = 1$ Atm (Erdoberfläche; $r = 6{,}4 \cdot 10^8$ cm) ungefähr gleich dem Kompressionsmodul von Eisen ($k'_a = 1{,}67 \cdot 10^{12}$ Dyn cm^{-2}) ist, für $p > 1{,}5 \cdot 10^9$ Dyn cm^{-2} bzw. für $r < 4 \cdot 10^8$ cm dagegen mit den experimentellen Daten der Kurve k'_a von Fig. 11 übereinstimmt.

Aus dem Gesagten wäre zu schließen, daß die im „Erdkern" vorhandene Materie bei $p = 1$ Atm eine Dichte ϱ, welche zwischen 5 und 5,5 g cm^{-3} liegt, besitzen dürfte. Zum Vergleich sei angegeben, daß die mittlere Dichte, welche die die Erde aufbauende Materie beim Druck $p = 1$ Atm besitzen würde, auf etwa 4,4 g cm^{-3} angegeben wird [8], während die Dichte von reinem Eisen bei $p = 1$ Atm gleich 7,8, die von einem Nickel gleich 8,8 g cm^{-3} wäre.

6. Dispersion der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Bebenwellen und Abhängigkeit der Grösse des „Erdkerns" von der Frequenz der Bebenwellen

Aus den Gl. (11 b) und (17) folgt, wie wir sahen, daß die in 2900 km Tiefe auftretende Änderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten ohne stoffliche Diskontinuität erklärt werden *kann*; doch folgt daraus nicht, daß sie auch so erklärt werden *muß*. Eine sprunghafte Änderung der Dichte mit zugehöriger passender Änderung der Moduln, wie sie nach der Erdkernhypothese angenommen wird, ist auf Grund des seismischen Verhaltens zwar nicht mehr gefordert, aber doch nicht ausgeschlossen. Es gibt jedoch *einen* Punkt, in welchem die Aussagen, die sich ohne und mit Annahme einer stofflichen Diskontinuität für das Verhalten der Bebenwellen ergeben, deutlich und in einer durch das Experiment grundsätzlich entscheidbaren Weise auseinandergehen. Es ist dies die *Dispersion der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Bebenwellen* und im Zusammenhang damit insbesondere die *Abhängigkeit der Größe des „Erdkerns"* von der Frequenz der Bebenwellen.

Befindet sich in 2900 km Tiefe eine stoffliche Diskontinuität (oder eine Diskontinuität der Dichte, ein Phasenwechsel), *so ist der Ort dieser Diskontinuität von der Frequenz der Bebenwellen unabhängig*, für alle Wellen an derselben Stelle. Liegt dagegen keine stoffliche Diskontinuität vor, wird vielmehr die seismische Diskontinuität dadurch bewirkt, daß ein (stetiger aber ziemlich rascher) Übergang von einem Gebiet, in welchem die Relaxationszeiten groß sind, zu einem Gebiet, in welchem sie klein sind, stattfindet, *so ist der Ort, an welchem dieser Übergang stattfindet, von der Frequenz der Bebenwellen abhängig* und zwar in dem Sinne, daß der Übergang für hochfrequente Wellen etwas näher am Erdmittelpunkt liegt als für niedrigfrequente Wellen; *es wäre also der „Erdkern" für hochfrequente Wellen kleiner als für niedrigfrequente Wellen*. Hinzu kommt eine sowohl außerhalb als innerhalb des „Kerns" vorhandene, in der Übergangszone besonders ausgeprägte *Dispersion der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Bebenwellen*.

Von größtem Interesse ist es daher, daß von K. Altenburg [9] vor einiger Zeit Versuche veröffentlicht wurden, bei denen eine deutliche Dispersion der Bebenwellen festgestellt wurde und daß insbesondere bei den nahe am Erdkern vorbeigehenden Wellen die Anomalie festgestellt wurde, welche wir bei Vorhandensein einer Dispersion der Größe des Erdkerns erwarten müssen. Es ist offensichtlich, daß wir von einer Erweiterung solcher Versuche eine endgültige Abklärung der Frage erwarten können, wobei die bisherigen Daten stark für die Kontinuität der Dichten und der Zusammensetzung im gesamten Erdinnern sprechen.

Zusammenfassung

Die Viskosität, die Dichte, sowie insbesondere die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von longitudinalen und transversalen Ultraschallwellen in einer glasartig festen bzw. glasartig flüssigen Substanz werden unterhalb des Erweichungsgebietes, im Erweichungsgebiet selber und oberhalb desselben in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Ein Durchgang der transversalen Wellen ist bis zu Temperaturen, welche 30 bis 40° oberhalb des Erweichungspunktes des Harzes liegen, festzustellen, d. h. es ist die Ausbreitung von transversalen Wellen in einwandfrei tropfbaren Flüssigkeiten sichergestellt.

Auf Grund der Beobachtungsdaten lassen sich im betrachteten Temperaturbereich der Torsionsmodul, der Kompressionsmodul sowie die mittlere für die Abklingung der Schubspannungen maßgebende Relaxationszeit bestimmen.

Es zeigt sich, daß die beim Durchgang durch das Erweichungsgebiet eintretende Abnahme der longitudinalen Geschwindigkeit quantitativ nur gedeutet werden kann, wenn bei der Erweichung nicht nur die Schubspannungen relaxieren, sondern wenn etwa 30% des Kompressionsmoduls dieser Relaxation mitunterworfen sind.

Die Annahme eines in bezug auf Dichte und stoffliche Zusammensetzung kontinuierlichen Aufbaus des Erdinnern wird durch diese Ergebnisse insofern gestützt, als die am „Erdkern" auftretende Abnahme der Geschwindigkeit der longitudinalen Wellen quantitativ durch die Annahme erklärt werden kann, daß an der Stelle der seismischen Diskontinuität in 2900 km Tiefe die Relaxationszeit gleich der Periode der Bebenwellen wird und daß hierbei außer dem Torsionsmodul ebenfalls etwa 30% des Kompressionsmoduls relaxieren.

Der in den äußeren 2900 km des Erdkörpers aus der Geschwindigkeit der Bebenwellen bestimmte Kompressionsmodul ist in Wirklichkeit ein dynamischer Kompressionsmodul. Bei statischer, d. h. bei mehr als etwa 300 Jahre dauernder Druckbeanspruchung der dort vorhandenen Materie müßte ein um etwa 30% kleinerer Kompressionsmodul erwartet werden. Insbesondere bei der Berechnung der durch die gravitativen Drucke im Erdinnern erzeugten Dichtenänderungen wäre also gegenüber den bisher benützten Werten eine um 30% erhöhte Kompressibilität einzusetzen.

Für einen kontinuierlichen Verlauf von Zusammensetzung und Dichte des Erdinneren charakteristisch ist die Voraussage einer an der Grenze des „Erdkerns" besonders ausgeprägte Dispersion der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten, sowie die Aussage, daß die Größe des „Erdkerns" für Bebenwellen hoher Frequenz etwas kleiner als für Bebenwellen niedriger Frequenz ist.

Es wird darauf hingewiesen, daß solche für den kontinuierlichen Verlauf charakteristische Effekte (Dispersion und Abhängigkeit der Größe des „Kerns" von der Frequenz der Wellen) von K. ALTENBURG durch Fourieranalyse von Seismogrammen festgestellt wurden.

LITERATUR

1] KUHN, W. und RITTMANN, A.; Geolog. Rundschau 1941 **32** 215, im folgenden als *loc. cit.* I bezeichnet; ferner: KUHN, W.; Naturwiss. 1942 **30** 689; *ibid* 1946 **33** 311; Exper. 1946 **2** 391; *ibid* 1948 **4** 23.

2] MAXWELL, J. C.; Philos. Mag. 1867 (IV) **35** 134; Phil. Trans. Roy. Soc. London 1867 **157** 49.

3] KUHN, W.; Exper. 1948 **4** 23.

4] Vgl. hierzu EUCKEN, A.; Naturwiss. 1944 **32** 112 und KUHN, W.; Exper. 1946 **2** 391; 1948 **4** 23.

5] Vgl. z. B. JUNG, K.; Naturforschg. u. Medizin in Deutschland 1939—1946 **17**; Geophysik, Teil I, S. 7; insbes. S. 14.

6] KUHN, W. und VIELHAUER, S; Z. physikal. Chem. (im Erscheinen).

7] RAMSEY, W. H.; Mon. Not. Roy. Astr. Soc. 1948 **108** 406; 1950 **110** 444; Mon. Not. Roy. Astr. Soc. Geophys. Suppl. 1949 (V) 409.

8] Vgl. z. B. UREY, H. C.; Geochim. et Cosmochim. Acta 1951 **1** 209.

9] ALTENBURG, K.; Exper. 1949 **5** 68; Gerl. Beitr. Geophys. 1950 **61** 240.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1953, Vol. 3, pp. 186 to 214. Pergamon Press Ltd., London

Untersuchungen zur Geochemie des Chlor und Brom

Walter Behne

Aus dem Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Göttingen

(Received 17 March 1952)

Gliederung

Seite

Einleitung 186
1. Das Material 188
2. Der Nachweis des Chlors 188
3. Der Nachweis des Broms 190
4. Chlor und Brom in den Eruptivgesteinen 192
   a) Das Chlor 193
   b) Das Brom 197
5. Ein Verwitterungsprofil über Granit 198
6. Chlor und Brom in den Sedimentgesteinen 198
   a) Das Chlor 202
      aa) Vorwiegend klastische Sedimentgesteine 202
      bb) Überwiegend chemische und biogene Sedimente 204
   b) Das Brom in den Sedimentgesteinen 206
7. Chlor- und Bromgehalte von Fluß- und Regenwasser 208
   a) Regenwasser 208
   b) Flußwasser 209
8. Chlor und Brom in den Meteoriten 210
9. Der mittlere Chlor- und Bromgehalt der Lithosphäre 210
10. Bilanz und Kreislauf 212
Zusammenfassung 213
Literaturverzeichnis 214

Einleitung

Wegen seiner Bedeutung für das menschliche Leben hat man der wichtigsten Verbindung des Chlors, dem Natriumchlorid, schon früh seine Aufmerksamkeit zugewendet. Das Meerwasser, besonders aber die aus ihm entstandenen Salzlagerstätten, sind immer wieder Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Dagegen existieren nur wenige Angaben über das Chlor in dem Teil der Lithosphäre, in dem es nur als Nebenbestandteil auftritt, also in den häufigsten und wichtigsten Gesteinen und Mineralen.

Auch für das sehr viel seltenere Element Brom sind nur wenige Angaben über sein geochemisches Verhalten bekannt, die vorliegenden Arbeiten behandeln zumeist nur einen sehr engen Fragenbereich.

Zunächst soll ein Überblick über die bereits vorliegenden Untersuchungen gegeben werden.

Die ersten Berechnungen über einen mittleren Chlorgehalt der Eruptivgesteine finden sich bei Clarke und Washington 1924 [4]. Aus den bei Washington [54] zusammengestellten 8602 Gesteinsanalysen wurden 5160 als besonders zuverlässig herausgenommen, 857 davon enthielten Chlorbestimmungen. Mit Hilfe dieser Bestimmungen wurden 3 verschiedene Chlorwerte errechnet, a) durch Division der Summe der gefundenen Chlormenge durch die Zahl der ausgeführten Chlorbestimmungen, also 857 = 0,096 % Cl; b) durch Division der Summe der

gefundenen Chlormenge durch die Zahl der insgesamt ausgeführten Analysen, nämlich 5169 = 0,002 % Cl; c) durch Mitteln der Werte aus a) und b) = 0,048 % Cl. Der zuletzt erhaltene Wert von 0,048 % Cl hat den größten Anspruch auf Wahrscheinlichkeit und wurde bis in die jüngste Zeit immer wieder zitiert. Die Genauigkeit kann wegen der angewandten Methode nicht sehr groß sein.

1940 hat dann Selivanow [49] an 23 Eruptivgesteinsproben Chlor bestimmt und daraus einen Durchschnitt von 0,0314 % Cl berechnet. Die Berechnung erfolgte dabei ohne Berücksichtigung der relativen Verbreitung der einzelnen Gesteinstypen. Da in der genannten Arbeit weder das angewandte Analysenverfahren beschrieben ist, noch eine genauere Kennzeichnung der untersuchten Gesteine, z. B. der verschiedenen Granite, erfolgte, läßt sich die Genauigkeit des Wertes schwer abschätzen. Ein Vergleich mit den in dieser Arbeit gefundenen Werten soll später erfolgen.

Mittlere Chlorgehalte von Sedimentgesteinen sind, abgesehen von 2 Durchschnittsanalysen von 345 bzw. 498 Kalken mit 0,02 und 0,01 % Chlor nicht bekannt (Clarke [5]).

Den mittleren Chlorgehalt der Silikat-Meteorite berechnete Merrill 1916 [38] aus Literaturdaten zu 0,08 % Cl.

Die ersten Durchschnittswerte für den Bromgehalt der Erdkruste wurden 1925 durch eine Abschätzung G. Bergs erhalten [2]. Berg macht die Voraussetzung, daß das Verhältnis Chlor: Brom in den Eruptivgesteinen das gleiche sei wie im Meerwasser. Mit Hilfe des bei Clarke und Washington [4] errechneten Chlorwerts für die Erdkruste (93 % Lithosphäre, 7 % Hydrosphäre und 0,03 % Atmosphäre) von 0,188 % Cl errechnet er 0,0006 % Br. Der mittlere Bromgehalt der Eruptivgesteine würde nach dieser Berechnung 0,00013 % betragen. Auch dieser Wert wurde erst 1940 durch die Arbeit Selivanows [49] experimentell nachgeprüft, der einen mittleren Bromgehalt der Eruptivgesteine von 0,000162 % angibt. Die Berechnung erfolgte wie beim Chlor durch Mitteln der Analysenergebnisse. Die Analysenmethode ist im Prinzip die gleiche wie die von mir verwendete. Eine Veröffentlichung über Einzelheiten war nicht zugänglich.

Selivanow berichtet weiter über Bromgehalte von Torfen und Böden und gibt Durchschnittswerte von 0,000615 % für Böden und 0,0031 % für Torfe an.

Weitere Brombestimmungen an 2 Gesteinen und 8 Mineralen wurden 1926 von Fellenberg und Lunde [16] im Rahmen ihrer Untersuchungen über die Geochemie des Jods veröffentlicht. Die gefundenen Werte liegen teilweise sehr hoch. In einem Feldspat fanden sie 20 g Br/t, nach den Ergebnissen dieser Arbeit kann das nur auf Einschlüsse oder Fremdbeimengungen zurückzuführen sein.

Es folgt dann 1927 eine Arbeit Fellenbergs [17] mit Angaben über Bromgehalte von 11 Meteoriten. Die Werte wurden durch meine Arbeit im wesentlichen bestätigt.

Die ersten Angaben über Bromgehalte von Sedimenten finden sich bei Krejci-Graf und Leipert [28]. Im Verlaufe ihrer Untersuchungen über die Entstehung des Erdöls widmen sie dabei folgenden 3 Punkten ihre Aufmerksamkeit: a) Salinität des Ablagerungsraumes, b) Gehalt an organischer Substanz, c) Umbildung der organischen Stoffe. Die analytische Methode ist, ebenso wie die bei Fellenberg und Lunde angewandte, der in dieser Arbeit benutzten sehr ähnlich. Einzelheiten über die erhaltenen Ergebnisse sollen bei der Betrachtung der Sedimente gegeben werden.

Untersuchungen über die Bromgehalte von Salzlagerstätten wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt. Ihre mengenmäßige Beteiligung am Aufbau der Erdrinde ist unbedeutend. An Hand einer neueren, sehr ausführlichen Arbeit von D'Ans und Kühn sollen die bereits bekannten Tatsachen zusammengestellt werden. — Brom geht in Chloride als isomorpher Bestandteil ein. Für Steinsalz, Sylvin, Carnallit, Bischofit und Tachyhydrid konnte das bereits durch Boeke [2a] gezeigt werden. Untersuchungen über den Bromgehalt des Kainits wurden von D'Ans und Kühn [10] angestellt. — Kalisalze enthalten bedeutend höhere Bromgehalte als Natriumsalze, in Steinsalz Sylvin, Carnallit und Kainit verhält sich das Brom etwa wie 1:10:13,5:6 (Gew.-%). Sulfate nehmen kein Brom auf. Beim Kristallisationsprozeß reichert sich das Brom in allen Fällen in der Mutterlauge an. Da beim Auskristallisieren der Bromgehalt des ausgeschiedenen Salzes mit wachsender Bromkonzentration der Lösung zunimmt, steigt der Bromgehalt desselben Salzes mit zunehmendem Eindampfungsgrad. Erfährt ein Salz eine nachträgliche Umwandlung, so wird es, auch wenn es in den Hauptbestandteilen gleiche Zusammensetzung behält, anschließend einen geringeren Brom-

gehalt aufweisen, da das Brom in der Mutterlauge angereichert wird. Diese Tatsachen ermöglichen es, über Ausscheidungs- und Umbildungsverhältnisse in den Salzen neue Aussagen zu machen. Über Einzelheiten hierüber muß auf die zitierte Arbeit von D'Ans und Kühn [10] verwiesen werden.

1. Das Material

Es war für mich sehr wertvoll, eine große Anzahl von Proben untersuchen zu können, an denen bereits Fluor- und P_2O_5-Bestimmungen von Herrn Dr. S. Koritnig [31] ausgeführt waren. In den Tabellen 3 und 10 sind diese Proben mit (K) gekennzeichnet.

Weiter wurde eine Reihe petrographisch und chemisch bereits gut untersuchter Proben analysiert, die ich den Herren Doktoren Harder, Helmbold, Lippmann, Locher, Piller und Wedepohl verdanke. Weitere Proben entstammen der Sammlung des Mineralogisch-Petrographischen Institutes in Göttingen. Die Zusammensetzung der Durchschnittsmischungen ist in den Arbeiten von v. Engelhardt [12] (in der Tabelle mit (E) bezeichnet) und von Noll [39] (in der Tabelle mit (N) bezeichnet) enthalten.

Ich danke allen Herren sehr für die Überlassung des wertvollen Materials.

2. Der Nachweis des Chlors

Es galt als erstes, eine möglichst empfindliche Methode zur Chlorbestimmung zu finden, weil Mengen bis etwa 50 γ nachgewiesen werden müssen. Der Nachweis des Chlors in der Gesteinsanalyse geschieht im allgemeinen gravimetrisch. Die Schwierigkeit bei der Bestimmung kleiner Chlormengen liegt hier in der schlechten Filtrierbarkeit des Silberchlorid-Niederschlages.

Alefeld [1] schlägt vor, durch Schütteln mit Äther das sehr fein verteilte Silberchlorid zum Zusammenballen zu bringen. Wie sich zeigt, werden jedoch Silberchloridniederschläge mit einem Chlorgehalt von 20—120 γ/100 cm³ auch nach 1stündigem Schütteln mit Äther nicht normal filtrierbar.

Die nach Mohr benannte, auf der Meteorexpedition angewandte Titration mit Silbernitrat unter Verwendung von Kaliumbichromat als Indikator läßt sich nur hinunter bis zu Chlormengen von 400 γ/100 cm³ anwenden, da dann der Umschlag unscharf wird. Bei der Verwendung gelben Lichtes bei der Titration, wie es Thompson und Robinson [52] vorschlagen, ist noch eine Bestimmung bis zu 300 γ/100 cm³ möglich.

Die von mir benutzte Vollhardsche Methode, bei der ein Überschuß von Silbernitrat zugegeben und mit Ammonrhodanid zurücktitriert wird, ist ursprünglich nur für größere Chlormengen gedacht. Das ausfallende Silberrhodanid ist schwerer löslich als das Silberchlorid, so daß letzteres zu Silberrhodanid umgesetzt wird, also ein zu geringer Chlorwert resultiert. Rothemund und Burgstaller [44] empfehlen daher, das Silberchlorid vor der Titration abzufiltrieren. Mit Membranfiltern ist das auch bei sehr kleinen Mengen leicht durchzuführen. Störend mach sich nur die Anwesenheit von viel Kieselsäure bemerkbar. Die Titration ist zwar auch in ihrer Gegenwart möglich (Zigmondy [57]). Sie würde jedoch die Filter verstopfen. Das läßt sich vermeiden, wenn man das Chlor durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in eine Vorlage von Natronlauge übertreibt und darin bestimmt.

Bei der vorliegenden Arbeit wurde folgendes Verfahren angewendet: Ungefähr 1 g Gesteinspulver wird mit der 5—6fachen Menge Natriumhydroxyd bei höchstens sehr schwacher Rotglut 30 min im Nickeltiegel aufgeschlossen. Der Tiegelinhalt wird nach dem Erkalten in Wasser gelöst. Die Hydroxyde werden abfiltriert und das Filtrat dann mit 5 n Salpetersäure neutralisiert und eingedampft. Der Eindampfungsrückstand wird in den Kolben der Apparatur

(Abb. 1) gebracht, durch die mit Hilfe einer Pumpe ein schwacher Luftstrom gesaugt wird. Nach Zugabe von 40 cm³ konzentrierter Schwefelsäure wird der Kolben in einem Paraffinbad auf 110° C erwärmt. Nach 1 Stunde steigert man die Temperatur im Verlauf von 30 min auf 150° C. Nach Beendigung des Erwärmens wird weitere 90 min Luft durchgeleitet. Das Chlor ist jetzt quantitativ in die mit 2 *n* Natronlauge beschickte Vorlage überdestilliert. Der Inhalt der Vorlage wird in ein 200 cm³ Becherglas gegeben, auf 50 cm³ eingedampft, salpetersauer gemacht und das Chlor daraus mit einem Überschuß von *n*/100 Silbernitrat gefällt. Nach

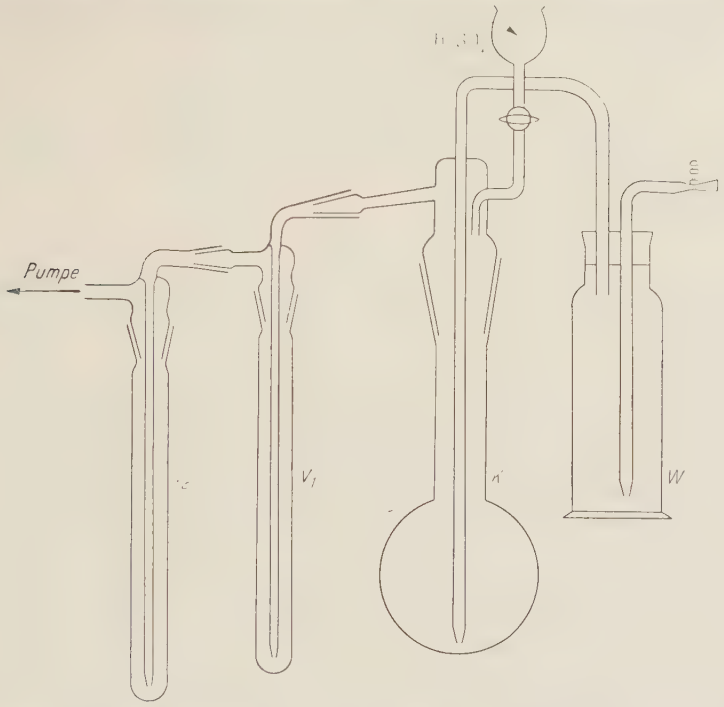

Abb. 1. Apparatur zur Chlordestillation. *W* Waschflasche; *K* Erhitzungskolben; V_1 V_2 Vorlagen.

Abfiltrieren des Niederschlages durch ein Membranfilter wird mit n/100 Ammonrhodanid unter Zusatz von 3 cm³ Ferriammonsulfat auf schwach erkennbare Rotfärbung titriert und der Chlorwert aus der Menge des bei der Fällung verbrauchten Silbernitrates berechnet.

Auf diese Weise lassen sich Chlormengen bis hinunter zu 30 γ : 100 cm³ nachweisen. Der Umschlagspunkt läßt sich auf $\pm$ 15 γ/100 cm³ genau erkennen. Bei einem durchschnittlichen Chlorgehalt eines Gesteins von 0,01—0,03 % ist die Genauigkeit (10—30 %) für geochemische Zwecke ausreichend. Für höhere Chlorgehalte wird sie entsprechend besser. Störend macht sich der relativ hohe Chlorgehalt der benutzten Chemikalien bemerkbar. Von den gefundenen Chlormengen müssen bei jeder Analyse 60 -360 γ für Verunreinigungen abgezogen werden. Der Chlorgehalt des destillierten Wassers war 5—10 γ/l.

Tabelle 1. Chlor in γ

Gestein	*Phonolith*	*Greisen*
Gehalt des Gesteins	160	40
Als NaCl zugegebene Chlormenge	336	1130
Chlorgehalt der verwendeten Chemikalien	360	270
Zu erwartende Chlormengen	856	1440
Gefundene Chlormenge	860	1400
Differenz	+4	—40

Zur Überprüfung der Methode wurde einmal der Chlorgehalt von verschiedenen Gesteinen bestimmt und diesen dann abgemessene Mengen Natriumchloridlösung zugegeben und nochmals Chlor bestimmt. Wie die Tabelle 1 zeigt, geht bei der Bestimmung kein Chlor verloren.

Mit der beschriebenen Methode wird die Summe Chlor + Brom + Jod bestimmt. Sobald die durch die im folgenden beschriebene Methode der Brombestimmung gefundene Menge Brom + Jod größer als 30 γ war, also über die Fehlergrenze der Cl-Bestimmung hinausging, mußte sie zur Ermittlung des Chlorwertes von der Summe der 3 Halogene in Abzug gebracht werden.

3. Der Nachweis des Broms

Das Brom wurde nach der van der Meulenschen Methode bestimmt. Brom wird hierbei durch Hypochlorit zu Bromat oxydiert, welches dann mit Kaliumjodid nach folgender Gleichung reagiert:

$$BrO_3^- + 6\,J^- + 6\,H^+ \rightarrow Br^- + 3\,H_2O + 3\,J_2$$

d. h. es wird eine 6fache Äquivalentmenge Jod frei, die mit Natriumthiosulfatlösung titriert wird. Die Reaktion verläuft quantitativ, sobald Ammonmolybdat als Katalysator anwesend ist.

In der Gesteinsanalyse sind für diese Methode 2 Aufschlußverfahren angewendet worden. Leipert [32] schließt das Gestein mit Chromschwefelsäure auf und fängt das abdestillierende Gemisch von HBr und Br_2 in 2n Natronlauge auf, um es dann, wie oben skizziert, zu bestimmen. Für die Untersuchung von Eruptivgesteinen ist dieser Aufschluß nicht zweckmäßig. Selivanow [49] schließt das Gestein mit der 5—6fachen Menge Kaliumhydroxyd auf, karbonatisiert, dampft ein und extrahiert mit Alkohol. Im Extrakt weist er Brom nach Abdestillieren des Alkohols, wie oben angegeben, nach. Genauere Angaben über die von Selivanow verfolgte Arbeitsweise waren mir nicht zugänglich, es sollen deshalb im folgenden die einzelnen Reaktionen dieses auch in dieser Arbeit benutzten Analysenganges besprochen werden.

Titerstellung der n/100 Thiosulfatlösung

gegen eine n/100 $KBrO_3$-Lösung (Fixanal). Von der $KBrO_3$-Lösung werden etwa 25 cm³ abgemessen und in einem 200 cm³-Erlenmeyerkolben mit 0,3 g Kaliumjodid, 0,5 cm³ 2n Salzsäure und 2 Tropfen Ammonmolybdatlösung versetzt, 2 min bedeckt stehen gelassen und mit der Thiosulfatlösung titriert. 3 cm³ Stärkelösung werden erst gegen Ende der Titration zugegeben. Titriert man sofort oder ist die Konzentration der zugegebenen Säure zu hoch, so tritt nach wenigen Minuten Nachbläuen ein, im ersten Fall, weil die Reaktion zwischen Bromat und Kaliumjodid nicht quantitativ abgelaufen war, im zweiten wegen der Zersetzung des Kaliumjodids. Bei einer einwandfreien Bestimmung darf bis 15 min nach Beendigung der Titration kein Nachbläuen erfolgen.

Die Oxydation des Bromides

durch unterchlorige Säure verläuft bei etwa 80° C quantitativ nach der Gleichung:

$$Br^- + 3\,HOCl \rightarrow BrO_3^- + 3\,H^+ + 3\,Cl^-$$

Nach Haslam und Moses [24] muß dabei ein p_H von 4,12—7,35 vorhanden sein. Als Puffer kann dabei entweder NaH_2PO_4 oder, wie ich es gemacht habe, Borsäure benutzt werden. An Stelle von HOCl wurde NaOCl zugegeben, welches leicht unter Bildung freier unterchloriger Säure hydrolysiert: $OCl^- + HOH \rightarrow HOCl + OH^-$. Zu 20 cm³ Lösung, die 1—50 γ Brom enthielten, wurden 0,5 g Borsäure und 3 cm³ 2 n NaOCl gegeben, auf dem Wasserbad langsam auf 90° erwärmt und der Überschuß von unterchloriger Säure dann durch 0,5 cm³ Ameisensäure zerstört. Nach dem Abkühlen wird nach Zugabe von 0,3 g Kaliumjodid (gelöst) 3 Tropfen Ammonmolybdatlösung und 1,5 cm³ 2n Salzsäure aus einer 1 cm³ Meßpipette, die als Bürette benutzt wird, mit n/100 Thiosulfatlösung titriert. Die Meßpipette ist oben durch einen Gummischlauch mit Quetschhahn verschlossen, ein unterhalb des Quetschhahnes sitzender Schraubhahn

ermöglicht noch Tropfen mit einer Genauigkeit von $\pm {}^{1}/_{1000}$ cm³ mit einem Glasstab abzunehmen. Der Umschlagspunkt ist ebenfalls auf ${}^{2}/_{1000}$ cm³, das entspricht 0,26 γ Brom, genau zu erkennen.

Die Tabelle 2 zeigt Werte, die für verschieden vorgegebene Brommengen erhalten wurden.

Tabelle 2

Analyse Nr.	*Als* KBr *zugegeben* (γ Br)	*gefunden* (γ Br)	*Differenz* (γ Br)
1	1,85	4,7	2,8
2	3,03	5,8	2,5
3	4,08	7,2	2,4
4	6,9	9,0	2,1
5	7,5	9,8	2,3
6	14,4	16,8	2,4
7	15,0	17,2	2,1
8	16,3	18,2	1,9
9	—	2,6	2,6
10	—	2,6	2,6

Die An. 9 und 10 sind Blindproben, in denen der Bromgehalt der benutzten Chemikalien festgestellt wurde. Die gefundenen 2,6 γ entstammen hauptsächlich der zur Oxydation verwendeten Natriumhypochloritlösung.

Bei den vorstehenden Analysen wurden gleiche Mengen Chemikalien benutzt. Trotzdem schwanken die Werte bis zu 1 γ. Werden Salzsäurekonzentration, Kaliumjodid- und Molybdatmenge geändert, so werden die Fehler größer. Die von Haslam und Moses [24] vorgeschlagene Verwendung von H_2SO_4 an Stelle von HCl führte ebenfalls zu schlechteren Resultaten.

Aufschluß des Gesteins und Abtrennung des Broms

Es wurden 1—2 g Gestein mit der 6fachen Menge Natriumhydroxyd auf etwa 500° erhitzt. Der Aufschluß wird nach dem Abkühlen in heißem Wasser gelöst, Unlösliches wird abfiltriert und in das Filtrat CO_2 eingeleitet. Nach vollständiger Karbonatisierung wird auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Eindampfungsrückstand wird sehr fein zerrieben und einen Tag mit 30—50 cm³ 85%igem Alkohol unter häufigem Umschütteln extrahiert. Der Alkohol wird dann abfiltriert, auf 60% verdünnt und abdestilliert. Brom bleibt als Alkalibromid zurück.

Fellenberg hat in ähnlicher Weise Jod bestimmt [15]. Er geht dabei so vor, daß er nur bis zu einem Kristallbrei eindampft und diesen dann noch heiß mit 96%igem Alkohol ausschüttelt. Bromwerte, die bei analogem Arbeiten erhalten wurden, schwanken zwischen 10 und 50% des wahren Wertes.

Als Aufschlußmittel wurde NaOH gewählt, weil die Löslichkeit von NaBr in Alkohol größer ist als die von KBr. Die Löslichkeit beträgt im einzelnen für 80%igen Äthylalkohol:

Kaliumjodid (18°)	19,6 g/l
Kaliumbromid (30°)	3,2 g/l
Natriumbromid (30°)	11,8 g/l
Natriumkarbonat	0,6 g/l

Haslam und Moses [24] geben für die Methode eine Empfindlichkeit von 50 γ an, bei einem Fehler von 1—2%. Es können jedoch, wie in der Tabelle 2 gezeigt wurde, noch Mengen bis hinunter zu 2 γ nachgewiesen werden, der Fehler beträgt dabei $\pm 0{,}5\ \gamma$. Durch Aufschließen einer größeren Gesteinsmenge läßt sich die Genauigkeit erhöhen. Der Fehler von $\pm 0{,}5\ \gamma$ bezieht sich jedoch nur auf die Oxydation und nachfolgende Titration. Schwieriger ist es, das Brom ohne Verlust aus dem Gestein heraus so zu isolieren, daß es nach der van der Meulenschen Methode bestimmt werden kann. Mit vorgegebenen Brommengen von 2, 5, 10 und 30 γ wurden Bestimmungen ausgeführt. Immer war die erhaltene Brommenge bis zu 10% kleiner als die ursprünglich zugegebene. Die für die Gesteine gefundenen und in der Tabelle aufgeführten Bromwerte liegen also sicher alle etwa 10% zu niedrig. Selivanow [49] gibt für seine Werte denselben Fehler an. Um zu prüfen, ob das Brom nicht vollständig aus den Karbonaten

extrahiert worden war, wurden diese nach Abfiltrieren des Alkohols erneut in Wasser gelöst, wieder eingedampft und nochmals wie oben behandelt. Die fehlenden Brommengen, bei einer Einwaage von z. B. 100 γ hätten es 15 γ sein müssen, wurden nicht gefunden; bei der zweiten Titration fand sich überhaupt kein Brom mehr.

Die im Verlauf der Arbeit untersuchten Eisenmeteorite lassen sich nicht durch Natriumhydroxyd aufschließen. Sie wurden mit einem Gemisch von 20 cm³ konzentrierter Schwefelsäure, 40 cm³ Salpetersäure und 20 cm³ Wasser in der geschlossenen Apparatur der Abb. 1 auf etwa 80° erwärmt. Nachdem das Eisen vollständig aufgeschlossen war, wurde die Temperatur auf 140° erhöht und damit das Brom quantitativ in die Vorlage überführt. Beim Chlor wurde analog verfahren. Die Menge der Natronlauge in der Vorlage entsprach beim Brom der zum Aufschluß verwendeten, die Lösung war etwa 5 normal. Nach beendigter Destillation wurde der Inhalt der Vorlage karbonatisiert und weiter wie oben behandelt.

Die Filtrate des Ausschüttelns und die Wasserproben wurden unter Sodazusatz eingedampft. Hypochlorit und Borsäure wurden zugesetzt und weiter wie oben verfahren.

Mit der beschriebenen Brombestimmungsmethode wird die Summe Brom + Jod bestimmt. Wie die Untersuchungen von Fellenberg [16] über das Vorkommen von Jod in der Natur zeigten, liegt der Jodgehalt bei 21 untersuchten Gesteins- und Mineralproben immer unterhalb 1 γ. Die mitbestimmte Jodmenge liegt also innerhalb der Fehlergrenze.

4. Chlor und Brom in den Eruptivgesteinen

In der folgenden Tabelle sind die Chlor- und Bromgehalte von Eruptivgesteinen und deren Mineralen zusammengestellt:

Tabelle 3

Analyse Nr.	*Gestein*	*Fundort*	*Chlor* (*g/t*)	*Brom* (*g/t*)	*Chlor / Brom*
1	14 Granite	Durchschnitt (N) (K)	80	≤ 1,	≥ 80
2	Granit	Schierke, Harz (K)	270	1,2	225
3	Granit	Teufelsberg, Odenwald	300	2	150
4	Granit	Rautenkranz, Erzgebirge	150	≤ 1	≥ 150
5	Granit	Eibenstock, Erzgebirge (K)	70	9,5	7,4
6	Liparit	Eisenbach, Ungarn (K)	20	4	5
7	Granodiorit (Opdalit)	Ulsberg, Norwegen (K)	≤ 20	7,4	$\leq 2,7$
8	Quarzdiorit (Tonalit)	Adamello, Südtirol (K)	100	3,4	29
9	Syenit	Zitzschewig, Dresden (K)	450	2,6	173
10	Trachyt	Drachenfels, Siebengebirge (K)	≤ 20	4,7	$\leq 4,3$
11	22 Nephelin-Syenite	Durchschnitt (E) (K)	970	3	323
12	Nephelin-Syenit	Monicip de Caldas, Minas Geraes	120	≤ 1	120
13	Sodalith-Nephelin-Syenit*	Roma, Franz. Guinea	28000	n. b.	
14	10 Phonolithe	Durchschnitt (E)	160	≤ 1	160
15	Nephelin-Phonolit	Kletschnerberg, Böhmisches Mittelgebirge	20	2,5	8
16	Diorit	Reichenbach, Odenwald	240	3,7	65
17	Augit-Andesit	Tokaj, Ungarn	110	5,8	19
18	Amphibolandesit	Stenzelberg, Siebengebirge	200	2	100
19	11 Gabbros	Durchschnitt (N) (K)	80	3,8	21

* Tröger [51].

Tabelle 3. (Fortsetzung)

Analyse Nr.	*Gestein*	*Fundort*	*Chlor* (*g/t*)	*Brom* (*g/t*)	*Chlor / Brom*
20	Gabbro	Harzburg (K)	20	≤ 1	20
21	Basalt	Unterhalb Bramburg bei Göttingen (K)	120	2,2	54
22	Basalt	Hoher Hagen bei Göttingen K	30	7,3	4,1
23	Nephelinit	Roßberg bei Darmstadt	370	≤ 1	370
24	Peridotit	Björkedal	40	≤ 1	40
25	24 Greisen	Durchschnitt (E) (K)	50	1,7	29
26	Obsidian	Rocce Rosse, Lipari.	2900	6,8	430
27	Obsidian	Teneriffa	1280	n. b.	
28	Obsidian, blasig	Teneriffa	4560	n. b.	
29	Obsidian	Hrumi Island	80	2,1	38
30	8 Obsidiane	Durchschnitt (E)	240	11,4	22
31	Biotit	Granit (An. 3)	530	4,3	122
32	Biotit	Granit (An. 4)	650	5,9	110
33	Muskovit	Granit (An. 4)	≤ 20	n. b.	
34	Muskovit	Minas Geraes	350	3,0	116
35	Hornblende, basalt.	Amphibolandesit (An. 17)	210	2,8	75
36	Hornblende, gemeine	Granit (An. 3)	530	4,2	126
37	Feldspat	Granit (An. 4)	60	≤ 1	60
38	Quarz	Granit (An. 4)	≤ 20	≤ 1	20
39	Diallag	Radautal, Harz	≤ 20	n. b.	
40	Apatit	Jumilla, Spanien	5630	5,5	1010
41	Apatit	Floitental	530	1,3	407
		Postvulkanische Bildungen			
42	Kieselsinter	Yellowstone-Park	980	4,3	228
43	Thermalquelle	San Calogero, Lipari	190	0,73	270
44	Thermalquelle St. Emeride*	Budapest		0,236	
45	Thermalquelle St. Stephan*	Budapest		0,380	
		*Mofettengas Tarasp-Schuls***			
			mg/l	mg/l	
46		Luzius	2400	29	83
47		Emerita	2009	24,9	84
48		Bonifaz	26	0,3	74
		*Val Sinestra***			
49		Ulrich	714	3,7	190
50		Johann	388	2,3	169
51		Conrad	375	2,6	144
52		Thomas	197	1,35	146

* Nach Schulek [48]. ** Nach Fellenberg [18].

a) Das Chlor

Der Chlorgehalt der häufigeren Eruptivgesteine schwankt zwischen 20 und 970 g/t, dabei zeigt sich eine Abnahme der Gehalte von sauren zu basischen Tiefengesteinen hin. Wie die Analyse der Durchschnittsmischung von Graniten (An. 1) zeigt, können

jedoch auch bei sauren Gesteinen niedrige Gehalte auftreten. Der hohe Chlorgehalt der Nephelin-Syenit-Durchschnittsmischung (An. 2) mit 970 g Cl/t weist auf das Auftreten von Mineralen der Sodalithreihe, seltener Eudialyt und Eukolit hin. Die Obsidiane können sehr große Mengen Chlor enthalten. In den blasigen Partien der Probe von Teneriffa ist der Gehalt um das 30fache höher als der mittlere Chlorgehalt der Eruptivgesteine und doppelt so hoch wie in dem nicht von Blasen durchsetzten glasigen Anteil. Da sich unter dem Mikroskop keine Apatite nachweisen ließen, ist anzunehmen, daß das Chlor im Glas eingeschlossen ist. Der größte Teil dieser Chlormengen wird bei der normalen Kristallisation eines Magmas durch Entgasung frei werden. Der Wert der An. 30 (Durchschnittsmischung von 8 Obsidianen) liegt als Durchschnittswert wahrscheinlich sehr viel zu niedrig. Die in der Durchschnittsmischung enthaltenen isländischen Typen sind ausgesprochen chlorarm (An. 29) und werden den größten Teil der Mischung ausmachen.

Es soll jetzt gezeigt werden, wo das Chlor in den Gesteinen zu suchen ist. Als erstes wurden dazu aus grobkörnigen Gesteinen Minerale makroskopisch ausgelesen und nach weiterem Zerkleinern unter dem Binokular von erkennbaren Fremdbeimengungen getrennt. Auf die Verwendung von Schwereflüssigkeiten bei der Trennung wurde verzichtet, da alle in Frage kommenden und zur Verfügung stehenden Substanzen Halogene enthalten.

Tabelle 4 zeigt die Analysenergebnisse.

Tabelle 4

Gestein	Cl-*Gehalt des Gesteins in g/t*	Cl-*Gehalt der ausgelesenen Minerale in g/t*					
	Gesamt	*Biotit*	*Muskovit*	*Hornblende basalt.*	*Hornblende gem.*	*Feldspat*	*Quarz*
Granit (An. 3)	300	530	n. b.	n. b.	530	n. b.	n. b.
Granit (An. 4)	150	650	≤ 20	n. b.	n. b.	60	≤ 20
Andesit (An. 17)	200	n. b.	n. b.	210	n. b.	n. b.	n. b.

Im Hornblendegranit vom Teufelsberg im Odenwald (An. 3) sind die dunklen Gemengteile gleichmäßig verteilt, mittlerer Durchmesser der Hornblenden und Glimmer etwa 1 mm. Feldspate und Quarze erreichen nur selten Größen über 500 μ. Es wurden u. a. gefunden 26 Gew.-% grüne gemeine Hornblende, 13 Gew.-% Biotit. Das Chlor ist im Biotit, im selben Maß auch in der Hornblende angereichert. Biotite und Hornblenden enthalten zusammen etwa 70% des im Granit vorhandenen Chlors.

Der Muskovit-Biotit-Granit von Rautenkranz im Erzgebirge (An. 4) enthält schlierenartig angereichert etwa 15% Biotit, ferner 3% Muskovit. Die Feldspate sind Orthoklas und Oligoklas mit teilweiser Serizitisierung. Während der Biotit in Schuppen bis zu 2 mm ⌀ vorkommt, ist der Muskovit sehr viel feinblättriger und besetzt die Ränder der Feldspate. Größere Aggregate finden sich nur vereinzelt. Zwei Drittel des im Gestein vorhandenen Chlors sind im Biotit enthalten, der Muskovit enthält keine nachweisbaren Chlormengen. Muskovit kann aber nach dem

Ergebnis der An. 34 Chlor aufnehmen, so daß der Unterschied wohl auf verschiedene Bildungsbedingungen zurückzuführen ist. Auffällig ist der Chlorgehalt der Feldspate gegenüber dem Quarz. Ein Einbau ins Gitter kommt bei beiden wohl nicht in Betracht, eine Möglichkeit wäre das Vorhandensein von chlorführenden Flüssigkeitseinschlüssen, worauf weiter unten eingegangen werden soll. Der nicht in Glimmern vorhandene Rest Chlor beträgt für das Gestein 50 g/t.

Der sehr feinkörnige Amphibolandesit von Stenzelberg im Siebengebirge (An. 18) enthält ein Aggregat von brauner basaltischer Hornblende von etwa 5 cm ⌀, die einzelnen Kristalle werden dabei bis 1 cm groß. Der Chlorgehalt des Andesits ist derselbe wie der des Hornblendeaggregates. Es ist anzunehmen, daß das im Andesit gefundene Chlor zum großen Teil in der in ihm enthaltenen sehr feinkörnigen Hornblende zu suchen ist. Im Aggregat ist der Chlorgehalt dagegen niedriger.

Wie ist das Chlor nun in den einzelnen Mineralen gebunden? Aus dem Granit der Analyse 4 wurden erneut je 2 g Biotit und Feldspat ausgelesen und mit Hilfe einer Achatkugelmühle auf eine Korngröße $< 3\,\mu$ gebracht. Das Pulver wurde dann mit 250 cm³ dest. Wasser bei einer Temperatur zwischen 20—25° C 2 Stunden geschüttelt. Anschließend wurde durch ein Membranfilter abfiltriert und das Pulver erneut, diesmal 4 Stunden, geschüttelt. In den Filtraten wurde getrennt Chlor bestimmt. Tabelle 5 zeigt die erhaltenen Werte.

Aus den Feldspaten läßt sich danach durch 2stündiges Schütteln alles Chlor herauslösen. Die gleiche Menge läßt sich auch aus dem Biotit herauslösen, macht aber hier nur $^1/_{10}$ des Gesamtchlorgehaltes aus. Weitere 4 Stunden machen keine nachweisbaren Chlormengen mehr frei. Das läßt darauf schließen, daß die relativ geringen Mengen Chlor der Feldspate als Chloride an Flüssigkeitseinschlüsse gebunden sind. In den Biotiten dagegen ist der größte Teil des Chlor in das Gitter miteingebaut und es ist sehr wahrscheinlich, daß es dort Plätze des OH-Ions besetzt. Dasselbe ist auch für die Hornblende anzunehmen.

Tabelle 5

Mineral	Cl-*Gehalt in g/t*	*Mit Wasser herausgelöste Chlormenge in g/t*	
		nach 2stündigem Schütteln	*nach weiteren 4 Stunden Schütteln*
Feldspat	60	60	≤ 5
Biotit	650	60	≤ 5

Die Analysen der Tabelle 5 geben weiter eine teilweise Bestätigung der von Faber [13] erhaltenen Werte, der Gesteinspulver wochen- bzw. tagelang mit Wasser extrahierte. Faber erhält bei 2 Graniten Werte von 70 und 80 g Chlor/t. Es läßt sich dabei aber nicht sagen, ob durch die lange Dauer des Herauslösens nicht auch gittermäßig gebundenes Chlor mitbestimmt wurde.

Aus 2 Graniten, einem Andesit und einem Basalt wurde nach mehrstündigem Mahlen wie bei den Mineralen Chlor herausgelöst und bestimmt. Tabelle 6 zeigt die erhaltenen Werte.

Es ist dabei auffällig, daß der Wert für den Basalt etwa gleich hoch liegt wie der für Granite; Basalte enthalten allgemein weniger Flüssigkeitseinschlüsse als Granite.

Tabelle 6

Gestein	*Granit (An. 3)*	*Granit (An. 4)*	*Andesit (An. 18)*	*Basalt (An. 21)*
Cl-Gehalt des Gesteins in g/t	300	150	200	120
Herauslösbare Cl-Menge in g/t	30	50	20	39

Ein häufiges Mineral der Eruptivgesteine, der Apatit, enthält Chlor. Für einen Teil der in Tabelle 3 aufgeführten Eruptivgesteine hat Koritnig [31] den P_2O_5-Wert bestimmt. Ein Vergleich zeigt keinerlei Parallelgehen zwischen P_2O_5 und Chlorgehalt. Die Tabelle 7, die einer Arbeit von Kind [19] entnommen wurde, ermöglicht eine Überlegung, wie weit der Chlorgehalt eines Gesteins durch seinen Apatitgehalt bedingt ist.

Bei einem durchschnittlichen Chlorgehalt von 0,30 % für die Apatite der Tabelle 7 ergibt sich bei einem angenommenen P_2O_5-Gehalt eines Gesteins von 0,2 % der, wie die Arbeit von Koritnig [31] zeigt, sehr hoch ist, ein durch den Apatit bedingter Chlorgehalt eines Gesteins von 15 g/t. In den häufigsten Fällen liegt der Chlorgehalt jedoch höher, zwischen 50 g/t und 300 g/t. Das ist im Mittel etwa das 10fache. Der Chlorgehalt des Apatites hat also entgegen der bisher bestehenden Ansicht in den häufigsten Fällen keinen bemerkenswerten Einfluß auf den Chlorgehalt eines Gesteins. Eine Ausnahme bildet der Nephelinit vom Roßberg (s. Tabelle 7). Das Gestein enthält 350 g Cl/t (An. 23), wovon nach der Analyse von Kind 150 g Cl/t, also 43 % im Apatit enthalten sind. Der Nephelinit enthält 1,5 % Apatit.

Tabelle 7. (nach Kind)

Apatit aus	% Cl	% F
Lausitzer Granit	0,08	1,35
Ehrenberger Monzonit . .	0,21	2,52
Essexit Rongstock . . .	0,33	2,56
Syenit Schwaden	0,15	1,98
Ijolith Iiwara	0,13	1,83
Nephelinit Roßberg . . .	0,96	1,72
Gestein von Kola	0,31	1,10

Es war anfangs gezeigt worden, daß basische Gesteine mit Ausnahme einiger Nephelinsyenite und Phonolite durchweg die chlorärmeren sind. Dem steht die Ansicht gegenüber, daß Apatite in basischen Gesteinen chlorreicher seien. Diese Ansicht ist bisher nicht bewiesen. Sie läßt sich zwar mit dem Vorstehenden in Einklang bringen, wenn man bedenkt, daß die Menge der hydroxylhaltigen Minerale, die als Hauptchlorträger eines Gesteins in Frage kommen, zu den basischen Gesteinstypen hin abnimmt, diese oft sogar völlig fehlen. Die Zahl der an magmatischen Apatiten ausgeführten Analysen ist aber zu gering, um eine sichere Aussage machen zu können. Eine Parallelität zwischen P_2O_5 und Chlorgehalt besteht auch bei den basischen Gesteinen nicht. — Auch Kinds Analyse des Apatits aus dem Nephelinit kann keine Stütze dieser Annahme sein, der auffallend hohe Chlorgehalt des Nephelinits und das schon von Rosenbusch [43] in ihm beschriebene Vorkommen von Hauyn weisen darauf hin, daß es sich um einen auf eine kleine Gesteinsgruppe beschränkten Ausnahmefall handelt.

Der hauptsächlich in Eläolith- und Alkalisyeniten auftretende Sodalith — Endglied der isomorphen Mischungsreihe Sodalith, Hauyn, Nosean — kann örtlich hohe Chlorgehalte verursachen. Die bei Tröger [51] aufgeführte Analyse eines Sodalithnephelinsyenites (An. 13) enthält 2,8 % Chlor bei einer Mineralzusammensetzung von: 34 % Natronorthoklas, 28 % Sodalith, 27 % Nephelin, 9 % Aegirinaugit, 2 % Rest. Der Sodalith enthält hier also etwa 10 % Chlor. Der theoretische, der Formel entsprechende Wert ist 7,3 %. — Sodalith kann sowohl primär aus der Schmelze

als auch sekundär aus Nephelin durch Einwirkung pneumatolytischer Agentien, also HCl, entstanden sein. Mengenmäßig fallen diese Gesteine nicht ins Gewicht.

Die Durchschnittsmischung von 24 Greisen (An. 25) und der Lithionitgranit vom Eibenstock (An. 5) enthalten sehr wenig Chlor. Ihr Fluorgehalt ist nach den Angaben von Koritnig [31] sehr hoch, nämlich: Greisen 2,04% Fluor und Lithionitgranit 1,70% Fluor. Es handelt sich also um stark durch Pneumatolyse beeinflußte Gesteine. Der Hauptgrund für die bevorzugte Fixierung des Fluors ist in Ionenradien der beiden Elemente zu suchen. Der Ionenradius des F beträgt 1,33 Å, der des Cl^- = 1,81 Å. Das bedingt, daß z. B. in Glimmern das OH-Ion mit einem Ionenradius von 1,33 Å in viel stärkerem Maße durch das Fluor als durch das Chlor ersetzt werden kann; der höchste in isolierten Biotiten gefundene Chlorgehalt (An. 32) beträgt 650 g/t, der höchste von Koritnig [31] gefundene Fluorgehalt beträgt dagegen 4150 g/t. Eine weitere Erhöhung des Fluorgehaltes ist durch die Bildung von Topas bedingt, der im Lithionitgranit (An. 5) mit 3,5% vertreten ist und 18% Fluor enthält. Auch hier dürfte für das Fehlen des Chlors der größere Ionenradius verantwortlich sein. Hinzu kommt ferner eine Fixierung des Fluors durch Bildung von CaF_2.

b) Das Brom in den Eruptivgesteinen

Die einzelnen Gesteinstypen unterscheiden sich nicht in ihrem Bromgehalt (Tabelle 3). Die Bromwerte variieren ohne erkennbare Gesetzmäßigkeiten zwischen 1 g/t und 9,4 g/t. — Um zu erkennen, in welcher Form das Brom an die Gesteine gebunden ist, wurden auch hier Mineralanalysen ausgeführt. In Tabelle 8 sind die an 4 Gesteinen und deren Mineralen erhaltenen Analysenergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 8

Gestein	Br-*Gehalt des Gesteins in g/t*		Br-*Gehalt der ausgelesenen Minerale in g/t*				
	gesamt	*löslich*	*Biotit*	*Hornblende gem.*	*Hornblende basalt.*	*Feldspat*	*Quarz*
Granit (An. 3)	2	0,4	4,3	4,2	n. b.	n. b.	n. b.
Granit (An. 4)	≤ 1	0,5	5,9	n. b.	n. b.	≤ 1	≤ 1
Andesit (An. 18)	2	0,7	n. b.	n. b.	2,8	n. b.	n. b.
Basalt (An. 22)	7,3	2,6	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

Die Tabelle zeigt, daß auch das Brom in Glimmern und Hornblenden angereichert ist. Ebenso wie beim Chlor läßt sich ein Teil des Broms durch Wasser ausschütteln, ist also an Flüssigkeitseinschlüsse gebunden *.

Nach dieser dem Chlor parallel gehenden Bromanreicherung in hydroxylhaltigen Mineralen hätte man auch in Apatiten größere Brommengen vermuten können. Während sich das Chlor in Apatiten auf mehr als das 200fache gegenüber dem Mittel-

* Bei der Bestimmung der löslichen Komponente wurden 3 g Substanz verwendet. Da der Bromverlust beim Extrahieren mit Alkohol fortfällt, beträgt der Fehler hier nur $\pm$ 0,2 g/t.

wert der Eruptivgesteine anreichert, finden wir Bromwerte von 5,5 und 1,3 g/t (An. 40 und 41). Das Chlor/Brom-Verhältnis, das in Eruptivgesteinen im Mittel bei 48 liegt, beträgt hier 407 bzw. 1010, eine Bromanreicherung hat also nicht stattgefunden. — Nach einer Analyse von Fellenberg [16] führt auch der Sodalith trotz hoher Chlorwerte keine entsprechenden Brommengen.

5. Ein Verwitterungsprofil über Granit

Die von Piller [40] auf ihren Mineralbestand untersuchten Proben geben 4 verschiedene Verwitterungsstadien des Brockengranites wieder. Der Aufschluß „Siebertalstraße", dem die Proben entnommen wurden, liegt nördlich von St. Andreasberg im Harz. Nur im tiefsten Verwitterungsniveau handelt es sich noch um anstehendes Gestein, die 3 höheren Lagen entnommenen Proben bestehen aus Grus, der mit zunehmendem Verwitterungsgrad feinkörniger wird. Die Farbe wechselt dabei von gelblichbraun im frischesten Gestein über rötlich zu dunklerem rötlichbraun. Die Zonen gehen stetig ineinander über. Der Korndurchmesser hat in allen Proben sein Maximum zwischen 0,5 und 4 mm, der Anteil $< 3\,\mu$ ist in Probe 14 nicht bestimmt und beträgt in Probe 17 0,2 %, in Probe 15 und 16 je 0,5 %. In der Tabelle 9 sind neben den Chlor- und Bromgehalten dieser 4 Proben auch die des unverwitterten Brockengranites von Schierke mit aufgenommen (An. 2).

Tabelle 9

Analyse Nr.	*Gestein*		*Chlor (g/t)*	*Brom (g/t)*	*Chlor / Brom*
2	Brockengranit Schierke	Zunahme der	270	1,2	225
53	Brockengranit „Piller 14"*	Verwitterung	600	3,4	177
54	Brockengranit „Piller 17"	↓	670	5,8	117
55	Brockengranit „Piller 15"		140	6,0	23
56	Brockengranit „Piller 16"		≤ 20	8,3	2

* Siehe Piller [40].

Das Chlor nimmt hier im Laufe der Verwitterung bis auf nicht mehr nachweisbare Mengen ab, der Bromgehalt dagegen steigt auf mehr als das Doppelte. Während bereits in der frischesten Probe ein weitgehender mechanischer Zerfall eingesetzt hat, das Gestein läßt sich mit der Hand zerbröckeln, hat das Herauslösen des Chlors erst in den letzten beiden Stadien stattgefunden, hier aber überraschend schnell und gründlich. Parallel damit geht eine Ausbleichung der dunklen Glimmer. Ein Ansteigen des Kohlenstoffgehaltes* von 0,03 % im Gestein der An. 52 auf 0,12 % in der am stärksten verwitterten Probe läßt auf eine Anreicherung des Broms durch organische Substanz schließen, z. B. durch die im Gestein zirkulierenden Humuslösungen (s. Piller). Auf die Möglichkeit einer solchen Anreicherung soll bei der Besprechung der Sedimente näher eingegangen werden. Aus der am stärksten verwitterten Probe ließen sich 2,6 g Br/t herauslösen, bei einem Gesamtgehalt von 8,3 g/t.

Ein Vergleich mit der Analyse des Granites von Schierke zeigt, daß in einem solchen Gesteinsmassiv bei nur geringer Entfernung (8 km) beträchtliche Unterschiede im Halogengehalt auftreten können.

6. Chlor und Brom in den Sedimentgesteinen

In Tabelle 10 sind die gefundenen Werte zusammengestellt.

* Der Kohlenstoff wurde wie bei Correns [7] durch Oxydieren der Probe mit heißer Chromschwefelsäure und gravimetrischem Bestimmen des gebildeten CO_2 nachgewiesen.

Tabelle 10

Gestein	*Fundort*	*Chlor gesamt* (g/t)	*Chlor löslich* (g/t)	*Brom gesamt* (g/t)	*Brom löslich* (g/t)	*Chlor Brom*
Wealdenton	Doberg bei Duingen	310	15	≤ 1	n. b.	310
Miozänton	Bransrode, Meißner	190	≤ 10	≤ 1	n. b.	190
Liaston	Ziegelei Parensen bei Göttingen	100	33	≤ 1	n. b.	100
Keuperton	Friedland a. d. Leine	370	54	4,4	n. b.	84
Glashafenton (Tertiär)	Groß-Almerode, Hessen	110	48	7	n. b.	16
Septarienton I	Oberkaufungen, Hessen	15	15	14,6	1	2
Septarienton II	Oberkaufungen, Hessen	20	≤ 10	≤ 1	n. b.	
Septarienton	Mallis, Mecklenburg (K)	450	450	58	58	7,9
Liaston	Dobbertin, Mecklenburg (K)	210	165	5,2	n. b.	40
Diluvialton	Papendorf, Mecklenburg (K)	220	≤ 10	1,7	n. b.	129
Kupferschiefer	Gelstertal bei Witzenhausen	270	65	7	n. b.	39
Kupferschiefer *	Mansfeld	n. b.	n. b.	8,7	n. b.	
Kulmtonschiefer	Waldenburg, Schlesien	60	60	3	n. b.	20
Tonschiefer	Rotliegendes, Manebach in Thüringen	180	33	4,2	n. b.	43
Wissenbacher Schiefer	Rammelsberg, Harz (K)	50	33	4,2	n. b.	12
Tonschicht aus mu_1	Diemarden bei Göttingen (K)	210	70	5,5	1,7	38
Tonschicht aus sm	Fredesloh, Solling (K)	170	33	3	n. b.	57
Glaukonitton	Ziegelei Lemke bei Ülsen (K)	60	30	≤ 1	n. b.	
Schwarzer, kohliger Ton (Brandschiefer) Ober-Daz *	Valea Fopor Distr. Dambovita	n. b.	n. b.	29,1	n. b.	
Kohlenölschiefer (Blätterschiefer) Lutet etwa 8 % Bitumen *	Messel bei Darmstadt	n. b.	n. b.	9,6	n. b.	
Sandiger Kerogenton, Kretazisch oder Tertiär *	Marahu, Bahia	n. b.	n. b.	90,6	n. b.	
Schwarzer Ölschiefer (Porphyrinschiefer) Untertrias *	Meride am Luganer See	n. b.	n. b.	2,6	n. b.	
Roter Ton	Albatroß-Expedition Kern 225 20,6—26,8 cm 0,6° 17 N 43° 20 W	19800	19280	68	57	292
Blauschlick	Albatroß s. o. 231,7—239,2 cm	13960	13630	62	51	225
Roter Ton	Albatroß s. o. 504,1—511 cm	17260	17150	74	68	237
Roter Ton	Albatroß-Expedition Kern 273 1452—1455 cm 30° 29 N 56° 0,7 W	24900	24900	n. b.	n. b.	

* Nach Leipert [28].

Tabelle 10. (Fortsetzung)

Analyse Nr.	Gestein	Fundort	Chlor gesamt (g/t)	Chlor löslich (g/t)	Brom gesamt (g/t)	Brom löslich (g/t)	Chl Bro
83	Roter Ton	Albatroß s. o. 1501—1505 cm	14980	14900	n. b.	n. b.	
84	Roter Ton	Albatroß-Expedition Kern 72 1107—1170 cm 7° 38 S 152° 53 W	31900	31900	n. b.	n. b.	
85	Roter Ton	Albatroß-Expedition Kern 72 1436—1438 cm	28830	28800	n. b.	n. b.	
86	Roter Ton	Albatroß-Expedition Kern 69 7,5—10 cm 149° 30 W 13° 25 S	16900	16800	n. b.	n. b.	
		Psammite					
87	17 Grauwacken	Durchschnitt (K)	100	n. b.	12	n. b.	8
88	Tannergrauwacke, fein	Scharzfeld, Harz	$\leqq 20$	n. b.	2,8	n. b.	7
89	Tannergrauwacke, grob	Scharzfeld, Harz	70	n. b.	3,9	n. b.	18
90	Buntsandstein sm	Reinhausen bei Göttingen (K)	$\leqq 20$	n. b.	$\leqq 1$	n. b.	
91	Kohlensandstein	Billmerich, Westfalen	$\leqq 20$	n. b.	$\leqq 1$	n. b.	
92	Koblenzquarzit	Krebsberg bei Urbar	$\leqq 20$	5	$\leqq 1$	n. b	
93	Löß	Fuchsberg bei Hedemünden (K)	$\leqq 20$	8	$\leqq 1$	n. b.	
		Karbonate					
94	Kreide	Rügen (K)	2000	2000	3,9	n. b.	510
95	Kreide*	Rügen (K)	220	n. b.	n. b.	n. b.	
96	Kalkoolith Jw_2	Freden a. d. Leine (K)	180	78	6	n. b.	30
97	Ceratitenkalk mo_2	Diemarden (K)	240	110	4,9	1,6	49
98	Oolithzone aus mu	Auschnippetal bei Göttingen (K)	50	20	6,8	n. b.	7
99	Cenomanpläner	Kaierde, Hils (K)	120	67	3,3	n. b.	36
100	Kalktuff	Lenglern bei Göttingen (K)	20	n. b.	10,2	5,5	3
101	Lösungsrückstand aus mu	Hoffmannshof bei Göttingen (K)	501	55	8,3	n. b.	61
102	Zechsteindolomit	Scharzfeld, Harz (K)	610	86	7,5	2,8	81
103	Zechsteindolomit (fluoritführend)	Römerstein, Harz (K)	880	220	15	3,4	58
104	Dolomit mit Algites**	Volkenroda, Thüringen	n. b.	n. b.	16,5	n. b.	
105	Eisenoolith (Lias γ)	Echte bei Northeim (Harder 2)	170	90	3,5	n. b.	47
106	Eisenoolith (Lias γ)	Echte bei Northeim (Harder 9)	170	90	4,9	n. b.	35
107	Steinmergel	Friedland, Leine	560	90	1,3	n. b.	430
108	Grauer Mergel, oberstes Daz, nahe L/D**	Valea Moeanului, Distr. Prahova	n. b.	n. b.	1,5	n. b.	

* Aus dem Sedimentpetrographischen Institut Göttingen.
** Nach Leipert [28].

Tabelle 10. (Fortsetzung)

Gestein	*Fundort*	*Chlor gesamt* (*g/t*)	*Chlor löslich* (*g/t*)	*Brom gesamt* (*g/t*)	*Brom löslich* (*g/t*)	$\frac{Chlor}{Brom}$
Graugrüner Cardienmergel, unterstes Pont, nahe P/M*	Campina-Bucea, Distr. Prahova	n. b.	n. b.	4,1	n. b.	
Graugrüner Mactra-Mergel, Mittelsarmat*	Valea Lazului, Distr. Prahova	n. b.	n. b.	3,2	n. b.	
Grüner Flyschmergel, Obereozän*	Valea Pietrosu, Distr. Prahova	n. b.	n. b.	1,5	n. b.	
Grauer Flyschmergel, Obereozän*	Valea Pietrosu, Distr. Bacau	n. b.	n. b.	8,6	n. b.	
Kukkersit (Kerogenmergel) Ordoviz*	Kohtla, Estland	n. b.	n. b.	132	n. b.	
Schwarzer harter Mergelschiefer, Oligozän*	Valea Paltinisu, Distr. Bacau	n. b.	n. b.	1,4	n. b.	
Dunkelgrauer dolomitischer Bitumenmergel Hauptdolomit Trias*	Seefeld, Ausgangsstoff der Ichthyolerzeugung	n. b.	n. b.	1,7	n. b.	
Schwarzer Bitumenmergel, Hauptdolomit Trias*	Schröfeln bei Wallgau	n. b.	n. b.	20,2	n. b.	
Globigerinen	Roter Ton (An. 59)	n. b.	n. b.	≤ 1	n. b.	
Lithotamnien*	St. Carlos, Fernando Po	170	n. b.	n. b.	n. b.	
Lithotamnien*	St. Carlos, Fernando Po	1800	n. b.	n. b.	n. b.	
Glatte Koralle*	St. Isabella, Fernando Po	200	n. b.	n. b.	n. b.	
Verzweigte Koralle*	St. Isabella, Fernando Po	1400	1200	n. b.	n. b.	
Kalkalgen*	Bahia de Solamasa, St. Vincent	310	n. b.	n. b.	n. b.	
	Kieselgesteine					
Kieselschiefer, grauschwarz	Wallau bei Marburg (K)	120	90	≤ 1	n. b.	
Kieselschiefer, gelblich	Wallau bei Marburg (K)	90	90	≤ 1	n. b.	
Kieselschiefer	Gelstertal bei Witzenhausen (K)	210	49	≤ 1	n. b.	
Kieselgur	Beuren, Vogelsberg (K)	140	70	14	12	10
Feuerstein	Rügen (K)	330	18	≤ 1	n. b.	
	Verwitterungsbildungen und Minerale					
Kaolin	Schönhaid, Fichtelgebirge	290	80	n. b.	n. b.	
Bauxit	Eplèny, Ungarn (K)	1200	66	2,3	n. b.	520
Halloysit	Lawrence County (K)	350	210	12	5	29
Montmorillonit	Heufeld bei Rosenheim	30	30	n. b.	n. b.	
Glimmer	Lösungsrückstand (An. 85)	300	n. b.	3	n. b.	100

* Aus dem Sedimentpetrographischen Institut Göttingen.

Tabelle 10. (Fortsetzung)

Analyse Nr.	Gestein	Fundort	Chlor gesamt (g/t)	Chlor löslich (g/t)	Brom gesamt (g/t)	Brom löslich (g/t)	Chl / Bro
			Kohle — Erdöl				
133	Magerkohle, vorwiegend Vitrit, Oberkarbon*	Alter Hellweg, Unna, Westfalen	n. b.	n. b.	5,1	n. b.	
134	Boghead (Kerogenkohle) Oberkarbon*	Flöz 15, Zeche Brassert bei Marl a. d. Ruhr	n. b.	n. b.	4,7	n. b.	
135	Erdöl aus dem Sarmat*	Zistersdorf bei Wien	n. b.	n. b.	1,6	n. b.	
136	Erdöl aus dem Valendis*	Elwerat WE 4, Häningsen	n. b.	n. b.	3,1	n. b.	
137	Asphalt (Albertit), Gang in Hauterive*	Bentheim	n. b.	n. b.	3,4	n. b.	

* Aus dem Sedimentpetrographischen Institut Göttingen.

a) Das Chlor in den Sedimentgesteinen.

aa) Vorwiegend klastische Sedimentgesteine — Wegen der durch die Leichtlöslichkeit der Alkalichloride bedingten Möglichkeit des Eindringens chloridhaltiger Lösungen in das Sediment war es notwendig, in allen Chlor enthaltenden Proben den durch Wasser herauslösbaren Anteil zu bestimmen; nur so lassen sich Aussagen über die an die Minerale gebundenen Chlorgehalte machen.

Aus der Gruppe der Psammite enthalten nur die Grauwacken nachweisbare Chlormengen. Bei den Eruptivgesteinen waren hydroxylhaltige Minerale, vor allem Glimmer und Hornblenden, die Hauptchlorträger eines Gesteines, im Quarz ließ sich kein Chlor nachweisen. Ebenso findet sich jetzt in Sandsteinen und Quarziten kein Chlor. Der Glimmergehalt der Sandsteine (der Buntsandstein der An. 90 enthält nach Koritnig [31] nur 1 % Muskovit) macht sich in den untersuchten Fällen nicht bemerkbar. Bei der Bestimmung der herauslösbaren Komponente liegt die Erfassungsgrenze tiefer, im Koblenzquarzit konnten noch 5 g/t Chlor nachgewiesen werden.

Die Pelite enthalten in fast allen Fällen Chlor. Man hätte dabei erwarten können, daß marine Tone einen höheren Chlorgehalt zeigen als limnische Ablagerungen. Bei den Tonen der Analysen 61, 62, 63 liegen die Verhältnisse jedoch entgegengesetzt. Der Glashafenton von Großalmerode ist sicher limnisch und enthält gegenüber den marinen Septarientonen von Oberkaufungen die 3—10fache Chlormenge.

Die Mineralzusammensetzung der 3 Tone ist nach Lippmann [35]:

	Septarienton I (An. 62) %	*Septarienton II (An. 63)* %	*Glashafenton (An. 61)* %
Quarz	17	62	45
Illit + Glimmer	25—30	7	≤ 3
Kaolinitgruppe	<10	<3	>40
Montmorillonit	<10	<3	
Calzit	10	5	
Karbonataggregate	2	7	
Dolomit	12		
Siderit		1—2	
Feldspat		7	
FeS_2	3		

Der nicht durch Wasser ausschüttelbare, also sicher an Minerale gebundene Chlorgehalt beträgt:

(An. 62)	(An. 63)	(An. 61)
≤ 20 g/t	≤ 20 g/t	62 g/t

Rechnet man alles im Glashafenton vorhandene, nicht ausschüttelbare Chlor auf 50 % vorhandenen Kaolinit um, so enthält dieser 124 g Chlor/t. Der sandige Septarienton (An. 63) enthält ~3 % Kaolinit. Nimmt man hierfür ebenfalls einen Chlorgehalt von 124 g/t an, so würde die Menge in der Gesamtanalyse nur ~3 g/t ausmachen, wäre also nicht mehr nachweisbar. Auch ein gleich hoher Chlorgehalt des Montmorillonites würde noch unter der Nachweisgrenze (20 g/t) liegen. Die Unterschiede lassen sich also durch den Mineralbestand erklären. Auch ein Chlorgehalt des Kaolinits im Septarienton der An. 62 in der gleichen Höhe läge unter der Nachweisgrenze, nämlich bei 12 g/t. Es können aber auch Montmorillonit, Calcit und Dolomit Chlor aufnehmen. Der Chlorgehalt dieser 3 Minerale, die im Septarienton (An. 62) mit etwa 30 % vertreten sind, muß zusammen kleiner als 50 g/t sein. Unter der Voraussetzung, daß von den 3 genannten Mineralen nur der Dolomit chlorhaltig ist, muß die Menge < 150 g/t sein. Dolomite können aber beträchtliche Chlorgehalte aufweisen. Der Dolomit der An. 103 enthält 660 g/t nicht ausschüttelbaren Chlors, die mit sehr großer Wahrscheinlichkeit an den Dolomit gebunden sind, zum Teil allerdings noch als Einschlüsse. Der niedrige Chlorgehalt des marinen Septarientones (An. 62) läßt sich danach nicht eindeutig durch den Mineralbestand erklären.

Die Analyse eines besonders reinen Halloysites (Lawrence County), der nur wenige Prozent Quarz als Verunreinigung enthält, ergab 350 g Chlor/t. Davon ließen sich 250 g/t durch Wasser ausschütteln. Eine an eventuell vorhandenen Apatit gebundene Chlorkomponente ist nicht vorhanden, nach 5stündigem Schütteln mit n HNO_3 ließen sich ebenfalls nur 250 g Cl/t herauslösen. — Auch bei 6- und 50stündigem Schütteln mit dest. Wasser war die in Lösung gegangene Menge stets die gleiche.

McAucliff und Mitarbeiter (zit. nach Jasmund [25]) haben gezeigt, daß die OH-Ionen des Halloysites mit den OH-Ionen des umgebenden Wassers in ständigem Austausch stehen. Falls auch Chlorionen an diesem Austausch beteiligt sind, müßten sie bei zunehmender Schütteldauer in wachsender Menge in Lösung gehen. Dieser Effekt ließ sich jedoch, wie die oben gegebenen Werte zeigen, nicht nachweisen. Eine erhebliche Abkürzung der Schüttelzeit würde wegen der nicht vollständigen Aufbereitung auch lösliche Chloride der Bestimmung verlorengehen lassen.

Weiter wurde ein fast völlig kaolinisierter Granit (von Schönhaid) untersucht. Das Gestein enthält 290 g Chlor/t; davon sind 80 g/t durch Wasser ausschüttelbar (in 5 Stunden). Von diesem kaolinisierten Granit wurde nun je eine Probe

1. 25 Stunden mit n/100 HCl geschüttelt,
2. 25 Stunden mit n/10 HCl geschüttelt,
3. 264 Stunden mit n/100 HCl geschüttelt.

Die Proben wurden auf einem Filter Cl-frei gewaschen und 2mal je 2 Stunden mit dest. Wasser geschüttelt. Chlor wurde sowohl im chlorfrei gewaschenen Kaolinit als auch im Wasser bestimmt. Das zum Ausschütteln verwendete Wasser enthielt nur im ersten Anteil der Probe 3 (Schütteldauer 264 Stunden) nachweisbare Chlormengen (etwa 5 γ).

Die Chlorgehalte der einzelnen Proben sind:

	Gesamt (*g/t*)	*Löslich* (*g/t*)	*An Minerale gebunden* (*g/t*)
Nicht mit HCl behandeltes Gestein	290	80	210
Mit HCl geschüttelt:			
1. 25 Stunden n/100 HCl			160
2. 25 Stunden n/10 HCl			230
3. 264 Stunden n/100 HCl			270

Aus dem Ansteigen des Chlorgehaltes mit wachsender Schütteldauer und Konzentration der Salzsäure kann man schließen, daß der Kaolinit auch nach seiner Auskristallisation Chlor aufnehmen kann Die Chlorabnahme bei 25stündiger Schüttelzeit mit *n*/100 HCl ist auf das Herauslösen des Apatits zurückzuführen; das Gestein enthält 0,14% P_2O_5*.

Ein ähnliches Ansteigen des Chlorgehaltes zeigte ein Montmorillonit (An. 131). Nach einer Schütteldauer von 200 Stunden (*n*/100 HCl) war der nicht auswaschbare Chlorgehalt von < 20 g/t auf 85 g/t angestiegen.

Die Tiefseetone (An. 79/86) wurden sowohl mit dest. Wasser als auch mit *n*/100 Ammoniaklösung 2mal je 5 Stunden geschüttelt, der nicht herauslösbare Chloranteil war in beiden Fällen gleich hoch. Von den Tonen des Bohrkernes 255 ist durch die Arbeit von Locher [36] der Mineralbestand bekannt. Die Proben der An. 79 und 81 haben etwa gleiche Mineralzusammensetzung, trotzdem beträgt der an die Minerale gebundene Chlorgehalt in An. 79 600 g/t und in An. 81 100 g/t. In den Bohrkernen 273 und 72 liegen die Gehalte bedeutend niedriger, in 2 Fällen ließ sich kein Chlor nachweisen. Über die vorhandenen Mengen löslicher Salze vgl. Locher [36].

bb) Überwiegend chemische und biogene Sedimente — Ein Kalk unterliegt nach seiner Ablagerung einer teilweisen Umkristallisation. Erfolgt diese unter Mitwirkung salzhaltigen Wassers, so kann das Chlor entweder mit in das Gitter eingebaut werden oder als Chlorid eingeschlossen werden.

Vier marine Kalke (An 96—99) enthielten 50—240 g Chlor/t, der durch Wasser herauslösbare Anteil war > 40%, bei 2 Dolomiten mit Chlorgehalten von 610 bzw. 880 g/t ließen sich weniger als 20% durch Wasser herauslösen (An. 102, 103). Man könnte zunächst vermuten, daß bei den Dolomitproben ein Anteil des Chlors an andere Minerale gebunden ist, z. B. an Apatit oder Glimmer. Beim Erwärmen des Zechsteindolomites (An. 103) mit $2n$ Salpetersäure oder auch $2n$ Essigsäure geht jedoch die gesamt vorhandene Chlormenge in Lösung. Der nicht in Säure lösliche Anteil ist < 2%. Selbst ein Chlorgehalt dieses Anteils von 1000 g/t würde sich in der Gesamtanalyse noch nicht bemerkbar machen. Der Apatitgehalt ist sehr gering (0,03 P_2O_5). Es wird also praktisch alles Chlor an den Dolomit gebunden sein. — Der hohe Gesamtchlorgehalt der Dolomite gegenüber den Kalken kann durch eine größere Chloridkonzentration bei der Kristallisation erklärt werden. Der große Anteil

* Die Phosphorsäure wurde als Phosphorammonmolybdat nach Woy [55] gefällt und nach Sarudi [45] bei 175° getrocknet und dann gewogen.

der nicht herauslösbaren Komponente in den Dolomiten ist vielleicht durch sehr kleine Chlorideinschlüsse, die beim Mahlen des Gesteins nicht freigelegt wurden, verursacht. Es läßt sich aus den vorliegenden Werten noch nicht entscheiden, ob auch ein bevorzugter Einbau in das Gitter des Dolomites diskutiert werden muß. —

Die sehr stark schwankenden und zum Teil recht hohen Chlorgehalte der Kreide von Rügen und der aufgeführten Korallen und Kalkalgen lassen sich durch Meerwassereinschlüsse erklären. Aus einer Probe der Kreide von Rügen ließen sich die vorhandenen 2000 g Chlor/t restlos mit Wasser herauslösen. Aus einer verzweigten Koralle mit 1400 g Chlor/t konnten 1200 g/t mit Wasser herausgelöst werden. — Beim Lösungsrückstand (An. 101) handelt es sich um ein gelbliches, mehliges Gemenge von Dolomit und Glimmer aus Höhlungen des Muschelkalkes. Die Glimmer machen etwa 50 % der Gesamtmenge aus. Die Probe enthält 510 g Chlor/t, von denen sich 360 g/t durch 2 *n* Salpetersäure bzw. 2 *n* Essigsäure herauslösen lassen. Die restlichen 150 g/t sind an den Glimmer gebunden, der damit einen Chlorgehalt von etwa 300 g/t aufweist. Von den an den Dolomit gebundenen 360 g/t lassen sich 55 g/t, also etwa 15 %, durch Wasser herauslösen. — Ein Kalktuff als rezenter Süßwasserabsatz enthielt nur 20 g Chlor/t.

Die beiden untersuchten Eisenoolithe unterscheiden sich nicht in ihrem Chlorgehalt, aus beiden lassen sich von den vorhandenen 170 g/t 80 g/t durch Wasser herausschütteln. Die Analysen wurden am Originalmaterial von HARDER [22] durchgeführt, der folgenden Mineralbestand bestimmte:

	(An. 105) *Echte 2*	*(An. 106)* *Echte 9*
Calcit	16,12	24,83
Siderit	3,53	12,52
Apatit	3,82	3,00
Eisensilikat	72,11	15,00
Verunreinigter Hämatit	—	46,00
Gips + Pyrit + Humus	4,42	4,91

Ein Chlorgehalt des Chamosits ($Fe^{++}_{5,6}Fe^{+++}_{1,5}Mg_{1,7}Al_{3,2}$) ($Al_{0,9}Si_{7,1}OH_{16,7}O_{20}$) ist sehr unwahrscheinlich, weil die Mengenanteile stark verschieden sind. Der Calcit kann einen geringen Chlorgehalt aufweisen. Die Hauptmenge jedoch ist im Apatit zu suchen. Rechnet man z. B. für die in „Echte 9" vorhandenen 3 % Apatit einen Chlorgehalt von 0,30 %, so ist die gesamte, nicht ausschüttelbare Chlorkomponente des Gesteins durch den Apatit bedingt. Ein Chlorgehalt des Apatites in dieser Höhe ist nach den Werten der Tabelle 7 zu erwarten.

Der nicht mit zu den Sedimenten zählende Kieselsinter (An. 42) soll an dieser Stelle, zusammen mit den sedimentären Kieselgesteinen besprochen werden. Er fällt durch seinen hohen Chlorgehalt auf (980 g/t). Es soll zunächst gezeigt werden,

Analyse Nr.		*% im Eindampfungsrückstand*			*Salinität in %*
		SiO_2	Cl	Br	
138	Coral Spring Norris Basin Yellowstone Park	31,72	36,61	n. b.	0,183
139	Old Faithfull Geyser Upper Geyser Basin	27,58	31,64	0,24	0,1336
140	Great Geyser Iceland	45,04	13,52	n. b.	0,1131

in welchen Mengen SiO_2 und Cl in silikatreichen Geyserwässern, die für die Bildung der Kieselsinter im Yellowstone-Park verantwortlich sind, zusammen vorkommen können (aus Clarke [5]).

Eine Adsorption des Cl-Ions durch das negativ geladene Kieselgel wird sicher nicht stattfinden; Kolthoff [30] zeigte, daß Kieselgele aus einer NaCl-Lösung nur das Kation adsorbieren, nicht aber das Cl. Mit der Wasserabgabe ändert das Gel schnell seine mechanische Konsistenz, bei einem SiO_2-Gehalt von 33% ist es kaum noch plastisch deformierbar (Zocher [58]). Verdunstet ein Teil des Wassers, so wird das Chlor im zurückbleibenden Wasser angereichert, d. h. es wird letztlich als Chlorid eingeschlossen. — Sinngemäßes gilt für den Feuerstein (An. 127). Der hohe Anteil der löslichen Komponente in 2 Kieselschieferproben von Wallau (An. 123, 124) deutet auch hier auf eingeschlossene Chloride hin. Aus der Probe der An. 124 läßt sich alles Chlor durch Wasser herauslösen. Die Probe enthält etwa 6% Glimmer. Ein Chlorgehalt dieser Glimmer von etwa 400 g/t würde in der Gesamtanalyse unter der Nachweisgrenze liegen, ist also durchaus möglich.

Der Bauxit vom Eplèny enthält 1200 g Chlor/t. Davon sind 66 g/t durch Wasser ausschüttelbar. Die geringe Beteiligung des ausschüttelbaren Anteils deutet darauf hin, daß das Chlor sicherlich auch beim kristallinen Aluminiumhydroxyd an Stelle des OH-Ions ins Gitter eintreten kann. Die starke Anreicherung könnte man eventuell durch die Bildung eines schwer löslichen, basischen Aluminiumsalzes von der Formel $HO-Al\langle^{O}_{O}\rangle Al^{+}-Cl^{-}$ (Fricke [19]) in derjenigen Substanz, aus der sich später der Bauxit gebildet hat, erklären.

b) Das Brom in den Sedimentgesteinen

Der Bromgehalt der aufgeführten Sedimente schwankt außerordentlich stark zwischen 1 g/t und 137 g/t. Bei den 2 Septarientonen aus Oberkaufungen und dem Glashafenton von Großalmerode erkennt man eine Abhängigkeit vom Mineralbestand (s. S. 199). Im marinen Septarienton der An. 62 (40% Kaolinit + Montmorillonit + Illit) finden sich 14,6 g Brom/t. Im marinen, sandigen Septarienton (An. 63) (10% Kaolinit + Montmorillonit + Illit) dagegen läßt sich kein Brom nachweisen. Der Bromgehalt der 3 genannten Minerale muß hier zusammen < 10 g/t sein. Der limnische Glashafenton (An. 61) enthält 7 g Brom/t, die an etwa 50% vorhandenen Kaolinit gebunden sind, der somit einen Bromgehalt von etwa 14 g Brom/t aufweist. Im marinen Septarienton der An. 62 enthalten Illit, Montmorillonit und Kaolinit zusammen ~ 29 g Brom/t, also etwa das Doppelte. Es macht sich hier also auch ein Einfluß des Ablagerungsraumes bemerkbar.

Der Septarienton von Mallis enthält 58 g Brom/t, die sich durch Wasser restlos herauslösen lassen. Hauptbestandteile sind hier Muskovit bzw. Illit (Schlünz [46], [47]). Da auch alles im Gestein vorhandene Chlor löslich ist, läßt sich nicht sicher entscheiden, ob das Brom durch Wasser hineingetragen worden ist oder durch organische Substanz angereichert wurde. Das Verhältnis Chlor : Brom = 7,9 (im Meerwasser = 292) spricht für eine Anreicherung durch organische Substanz; bei Einwirkung salzhaltiger Lösungen sollte man einen größeren Chlorgehalt vermuten.

Der Einfluß der organischen Substanz auf den Bromgehalt eines Sedimentes wurde schon von Krejci-Graf [28] eingehend diskutiert. Die Ergebnisse sollen an Hand der folgenden Auswahl seiner Analysen gezeigt werden.

Analyse Nr. aus Tabelle 10		*Salinitätsfazies*	*Ablagerungstyp*	*Brom (g/t)*
109	Cardienmergel	kaspi-brack	mineral.	4,1
111	Grüner Flyschmergel . . .	marin	mineral.	1,5
112	Grauer Flyschmergel . . .	marin	Gyttja	8,66
75	Schwarzer kohliger Ton. .	süß	Gyttja	29,10
76	Kohlenölschiefer	süß	Gyttja	9,6
134	Kerogen-Kohle (Boghead)	süß	Gyttja	4,75
77	Sandiger Kerogenton . . .	lagunär	Gyttja	90,60
113	Kuckersit	marin	Gyttja	132,00
114	Mergelschiefer	marin	Sapropelit	1,43
115	Bitumenmergel	marin	Sapropelit	1,77
116	Bitumenmergel	marin	Sapropelit	20,23

Mit Ausnahme der ersten 2 Proben ist organische Substanz in allen Fällen stark vertreten. Da sich die Zahl der Proben mit wenig organischer Substanz aus der Tabelle 10 beliebig erweitern läßt, ohne das Ergebnis zu ändern, ergibt sich eine starke Anreicherung zusammen mit organischer Substanz in der Gyttja-Fazies. In dem am deutlichsten ausgeprägten Fall des Kuckersits dürfte die Kuckersitalge Gloeocapsomorpha, von der Lindenbein [33] Ähnlichkeit mit den bromspeichernden Rhodophyten angibt, für die Anreicherung verantwortlich sein. In Sapropeliten ist die Zersetzung der organischen Substanz weiter fortgeschritten als in Gyttjen (über Zuordnung der Ablagerungstypen vgl. Krejci-Graf [28]). Der geringe Bromgehalt der Sapropele macht es wahrscheinlich, daß in ihnen ein Abbau der organischen Substanz während der Ablagerung stattfand, so daß das Brom fortgeführt werden konnte. Von Leipert [28] zu dieser Frage durchgeführte Laboratoriumsversuche brachten keine Klärung.

Krejci-Graf [28] vergleicht bei seiner Betrachtung über die ausgeführten Analysen die Werte der An. 134 und 77 und kommt zu dem Ergebnis, daß bei derselben Ausbildungsart marine Ablagerungen mehr Brom enthalten als limnische. Es muß aber auch darauf hingewiesen werden, daß der marine Gyttjaton An. 112 einen bedeutend geringeren Bromgehalt zeigt als die limnische chitinführende Tongyttja An. 75, daß also auch bei Süßwasserablagerungen bedeutende Bromanreicherungen auftreten können.

Über den Bromgehalt eines Tonminerales gibt die Analyse des Halloysites Auskunft. Von den gefundenen 12 g/t lassen sich nur 5 g/t durch Wasser herausschütteln.

In Grauwacken ist das Brom im selben Maße wie in den Tonen vertreten. Bei Sandsteinen und Quarziten fallen die Anreicherungsfaktoren, organische Substanz und hydroxylhaltige Minerale weitgehend fort und es ließ sich kein Brom nachweisen.

Für den Kieselsinter gilt das schon beim Chlor Gesagte — das Brom ist als Bromid eingeschlossen. Bei der Kieselgur deutet das niedrige Chlor/Brom-Verhältnis = 10 auf eine Anreicherung durch organische Substanz hin. In Kieselschiefern und Feuersteinen konnte kein Brom nachgewiesen werden. Das besagt, daß das Chlor/Brom-Verhältnis hier > 90 bzw. > 120 ist.

Bei den Kalken fällt der hohe Bromgehalt des Kalktuffs auf. Da die Hälfte der vorhandenen 10,2 g/t herauszulösen sind, wäre hier eine Anreicherung z. B. durch Pflanzenreste möglich. Über die Rolle des Broms in Landpflanzen ist jedoch kaum

etwas bekannt. Selivanow [49] berichtet, daß er in Torfen Bromgehalte bis zu 30 g/t gefunden hat. — Dolomite zeigen wie beim Chlor den Kalken gegenüber größere Gehalte. Im Lösungsrückstand (An. 101) wurden von den vorhandenen 8,3 g/t 6,8 g/t durch HNO_3 herausgelöst, die im Lösungsrückstand vorhandenen Glimmer enthielten 3 g/t.

7. Chlor- und Bromgehalte von Regen- und Flusswässern

a) Regenwasser

Über die Chlorgehalte von Regenwässern liegen bereits eine größere Anzahl von Bestimmungen vor. Die folgenden Werte, die einer Zusammenstellung von Kalle [26] entnommen wurden, können zunächst einmal zeigen, in welcher Höhe sich die Gehalte dabei bewegen.

Analyse Nr.		*Entfernung von der Küste in km*	*Anzahl der Proben*	*mg Cl/l*		
				minimal	*maximal*	*Mittel*
141	Müncheberg (Mark), ges. Niederschlag	400	Dauerversuch 5 Jahre			3,7
142	Malvern (Engl.) ges. Niederschlag	75	Dauerversuch 3 Jahre			3,3
143	Leiden (Holland) Regen	4	91	0,08	171,0	4,18
144	Brest (Frankreich) ges. Niederschlag	0,03	Jahresmittel			77,08
		1,93	Jahresmittel			19,49
		25	Jahresmittel			15,41
		60	Jahresmittel			13,48
145	Washington D.C. Interior Dept. Bldg.	200	54	0,05	3,0	0,70

Die Chlorgehalte schwanken sehr stark, die höchsten Werte finden sich in unmittelbarer Nähe der Küste. Daß auch bei küstenferneren Auffangstellen die Schwankungen beträchtlich sind, zeigt die An. 145.

Über die Bromgehalte des Regenwassers waren bisher keine Angaben vorhanden. Eine vom 1.—3. 11. 51 südlich Göttingen bei vorherrschendem Südwind aufgefangene Probe enthielt:

Analysen Nr.		*mg Cl/l*	*mg Br/l*	Cl/Br
146	Göttingen Regen	0,7	0,008	87

Für die Herkunft dieser Halogenmengen sind 2 Möglichkeiten gegeben. a) Vulkanische Entgasung, b) Freiwerden des Chlors aus dem Meerwasser. Über den Einfluß vulkanischer Exhalationen ist wenig Zahlenmaterial bekannt. Eine Angabe von Zies [56] kann zur groben Abschätzung dienen. In Alaska, im „Tal der zehntausend Dämpfe", wurden 1919, 7 Jahre nach der großen Explosion des Katmai, etwa $1{,}25 \cdot 10^6$ t HCl ausgestoßen. Denkt man sich diese Menge gleichmäßig über die gesamte Erde verteilt, so entfielen auf den Quadratzentimeter Erdoberfläche 0,25 γ/Jahr. Bei einer mittleren Niederschlagsmenge von 700 mm ergeben sich daraus 3,5 γ/l Regenwasser, gegenüber einem Gesamtgehalt von z. B. 700 γ/l in der An. 146.

Die auf der gesamten Erde auf diese Art freiwerdende Menge ist sicher sehr viel größer. Eine merkliche Beeinflussung des Chlorgehaltes von Regenwässern wird man jedoch nur in Gebieten mit starkem Vulkanismus erwarten können. – Abschätzungen über die Bromgehalte vulkanischer Exhalationen sind noch unsicherer. Wellenberg [18] fand in Schweizer Mofettengasen, für die Hartmann [23] vulkanischen Ursprung annimmt, im Mittel ein Chlor/Brom-Verhältnis = 135 (siehe Tabelle 3). In Obsidianen, die ja die bei der normalen Kristallisation entweichenden Gase mit eingeschlossen haben, schwankt es zwischen 22 und 430 (Tabelle 3). Es kann daraus nur geschlossen werden, daß das Verhältnis im allgemeinen nicht wesentlich über dem des Meerwassers (= 292) liegt.

Die Hauptquelle der Halogengehalte des Regenwassers ist das Meer. Die aufgeführten Analysen zeigen eine ganz deutliche Abnahme des Chlorgehaltes bei zunehmender Entfernung von der Küste. Es ist jedoch noch keinesfalls sichergestellt, ob das Verspritzen von Meerwasser, wie häufig angenommen wird, der alleinige Grund dafür ist. Analysen von Cunningham ([9], zit. nach Keil [27]) und Cauer [3] zeigen keine Abhängigkeit des Chlorgehaltes von Regen- und Nebelwässern, die an der Küste aufgefangen wurden, von der Windgeschwindigkeit. Cauer fand nach starkem Sturm sogar niedrigere Gehalte. Nur in sehr wenigen Fällen wurde neben dem Chlor auch der Natrium-, Kalium- und Magnesiumgehalt bestimmt. McIntire und Young [37] (zit. nach Rankama [41]) fanden bei einem Chlorgehalt von 6,3 mg/kg Regenwasser 1,5 mg Na/kg und 2,6 mg K/kg. Lipp [34] bestimmte an Nebelfrostwässern von der Zugspitze in 12 Proben ein Chlor/Magnesium-Verhältnis von 0,188—10,73, im Mittel 1,57. Der entsprechende Wert für das Meerwasser ist 14,9. Im Regenwasser der An. 146 ist das Chlor/Brom-Verhältnis 87, im Meer beträgt es dagegen 292. Eine befriedigende Erklärung für diese Abweichung läßt sich noch nicht geben. Erst wenn auch regional ausgedehnte Untersuchungen über alle im Regenwasser enthaltenen Komponenten durchgeführt sind und örtliche Effekte ausgeschaltet sind, läßt sich entscheiden, ob z. B. der von Cauer [3] gemachte Vorschlag, der eine Oxydation des Halogenions durch das in der Luft anwesende Ozon annimmt, berechtigt ist. Buisson und Gabry (1930—31) (zit. nach Remy [42]) fanden in atmosphärischer Luft bei 300 m Meereshöhe $2{,}2 \times 10^{-6}\,\%\,O_3$.

b) Flußwasser

An Flußwässern sind Chlorbestimmungen in sehr großer Zahl ausgeführt worden. Als mittleren Chlorgehalt, bezogen auf den Salzgehalt, gibt Clarke [5] für Flüsse und Seen 5,68% an, entsprechend 55,4% in Meerwasser. Der mittlere Salzgehalt beträgt etwa 0,146 g/l (Conway [6]), der mittlere Salzgehalt des Meeres demgegenüber ~ 35 g/l. Angaben über Bromgehalte von Flußwässern waren bisher nicht bekannt.

Um die Einwirkung von Salzlagern, Abwässern und dergleichen auszuschalten, wurde das Wasser der großen Bode, 2,5 km oberhalb Braunlage im Harz, analysiert. Das Einzugsgebiet ist ein Moor, das auf dem Brockengranit liegt. Für die Chlorbestimmung wurden 2 l, für die Brombestimmung 10 l Wasser unter Sodazusatz eingedampft.

Analyse Nr.		*Chlor (g/t)*	*Brom (g/t)*	*Chlor / Brom*
147	Flußwasser Große Bode im Harz	2,5	0,006	416

Vergleicht man das hier gefundene Chlor/Brom-Verhältnis mit dem des Brockengranites von Schierke (= 225), mit der frischesten Probe aus dem Siebertal An. 53 (= 177) und mit der am stärksten verwitterten Probe An. 56 (= 2), so sieht man deutlich, daß das Brom bei der Verwitterung in weit geringerem Maße fortgeführt wird als das Chlor. Der Einfluß organischer Substanz muß dafür verantwortlich gemacht werden.

8. Chlor und Brom in den Meteoriten

In der Tabelle 11 sind die an Meteoriten ausgeführten Analysen wiedergegeben.

Tabelle 11

Analyse Nr.			*Chlor* (*g/t*)	*Brom* (*g/t*)	*Brom** (*g/t*)	$\frac{Chlor}{Brom}$
148	Braunau	Eisen	≤ 20	≤ 1		
149	Arispe, Mexico	Eisen	80			
150	Charlotte, USA.	Eisen	≤ 20			
151	Canon, Diablo	Eisen Oxyd. Kruste	60		2	30
152	Toluca, Mexico	Eisen Oxyd. Kruste	340	6,6	5	51
153	Mocs, Siebenbürgen	Silikat	110	11,4	20	9,7
154	Stannern, Mähren	Silikat	≤ 20	5		4
155	Chateau Renard, Frankreich	Silikat	100			

* Nach Fellenberg [17].

Brom wurde bereits von Fellenberg [17] in Meteoriten bestimmt. Im Mittel von 6 Eisenmeteoriten findet er 1 g Brom/t, bei 4 Steinmeteoriten bzw. dem Silikatanteil gemischter Meteoriten 26 g/t. In Tabelle 11 sind 3 von Fellenberg erhaltene Werte mit aufgenommen worden, die Unterschiede zu den eigenen Bestimmungen sind so, daß sie durch die Verschiedenheit des untersuchten Materials erklärt werden können, wenn auch der von Fellenberg für den Steinmeteoriten von Mocs gefundene Wert sehr hoch erscheint. Als mittlerer Bromgehalt der Steinmeteoriten kann ein kleinerer Wert, etwa 10 g/t angenommen werden. Der Eisenmeteorit von Braunau wurde untersucht, weil er nach einer älteren Analyse (aus Doelter [11]) 2,07 % Chlor, wohl als Lawrenzit $FeCl_2$ enthalten sollte und es interessierte, ob damit auch eine Bromanreicherung parallel gehe. In dem zur Verfügung stehenden Stück konnte jedoch keines der beiden Elemente nachgewiesen werden. Der Chlorgehalt der untersuchten Proben liegt in derselben Größenordnung wie der irdischen Materials, ein Unterschied zwischen Eisen- und Steinmeteoriten wird dabei nicht deutlich.

9. Der mittlere Chlor- und Bromgehalt der Lithosphäre

Es sollen zunächst die aus den Werten der Tabellen 3 und 10 berechneten mittleren Chlor- und Bromgehalte der Hauptgesteinstypen zusammengestellt werden.

Die Durchschnittsmischung von 14 Graniten (An. 1) hat einen Chlorgehalt von 80 g/t, Brom war nicht nachweisbar. Dieser Mittelwert liegt wahrscheinlich zu niedrig. Die Durchschnittsmischung enthält relativ viel aplitische Typen, worauf schon Koritnig [31] aufmerksam gemacht hat, die wegen des geringen Anteils hydroxylhaltiger Minerale einen zu kleinen mittleren Chlor- und Bromwert verursachen. In den biotit- und hornblendereicheren Graniten der An. 2, 3, 4 liegen die Werte höher. Als mittlerer Gehalt der Granite wurde deshalb das Mittel aus den Analysen 1—4 angenommen. Der Liparit ist wegen seiner mengenmäßig untergeordneten Rolle nicht mit in die Berechnung einbezogen worden. Ein mittlerer Chlorwert für Granite würde durch ihn zu stark herabgesetzt werden. Der Lithionitgranit vom Eibenstock ist bereits in der Durchschnittsmischung enthalten. Es ist bei der Berechnung nicht erforderlich, das in der Natur vorhandene Verhältnis von Tiefengestein : Ergußgestein zu berücksichtigen, da keine deutlichen Unterschiede im Chlorgehalt vorhanden sind.

	Chlor (*g/t*)	*Brom* (*g/t*)
Eruptivgesteine		
Granit	200	1,3
Diorit und Andesit	130	4,5
Gabbro und Basalt	60	3,6
Syenit und Trachyt	230	3,6
Neph. Syenit und Phonolit	330	1,9
Peridotit	40	1
Sedimentgesteine		
Tone und Tonschiefer	176	4
Sandsteine	10	1
Kalke	122	6,2
Dolomite	745	11,2

Der sehr hohe Bromwert des Septarientones von Mallis wurde nicht berücksichtigt. Auch die Tiefseetone wurden vernachlässigt. Da es sich bei den untersuchten Dolomiten um Zechsteinablagerungen handelt, ist es möglich, daß der aus ihnen berechnete Durchschnittswert zu hoch liegt, für einen Mittelwert der Sedimente spielt das jedoch keine Rolle. Der Anteil der Dolomite an den Sedimenten beträgt nur 0,4%.

In allen Fällen, in denen die untere Bestimmungsgrenze erreicht war, wurde für das Chlor der Wert 20 g/t und für das Brom 1 g/t eingesetzt.

Als nächstes soll aus den mittleren Gehalten der verschiedenen Gesteinstypen ein mittlerer Chlor- und Bromgehalt der Eruptivgesteine berechnet werden. Dazu sollen die von Vogt [53] angegebenen Häufigkeitszahlen für die verschiedenen Gesteinstypen, zusammen mit den von Goldschmidt (s. W. v. Engelhardt [12]) vorgeschlagenen Berichtigungen für Granite und Diorite angewendet werden.

Granit	39%
Diorit	39%
Gabbro + Anorthosit	18%
Syenit	3%
Nephelinsyenit	0,5%
Alkaligabbro	0,25%
Pyroxenit + Peridotit	0,25%
	100,00%

Für die Sedimentgesteine werden die von Goldschmidt [20] für das Verhältnis Tonschiefer + Sandstein : Kalk : Dolomit und von v. Engelhardt [12] für das Verhältnis Tonschiefer : Sandstein berechneten Werte benutzt.

Tonschiefer . . .	79,6 %
Sandsteine	11,9 %
Kalke	8,1 %
Dolomite	0,4 %
	100,00 %

Mit diesen Werten berechnet sich der

mittlere Chlorgehalt

der Eruptivgesteine	150 g/t
der Sedimentgesteine	154 g/t

mittlere Bromgehalt

der Eruptivgesteine	3,1 g/t
der Sedimentgesteine	3,9 g/t.

Der von Selivanow [49] berechnete mittlere Chlor- und Bromgehalt der Eruptivgesteine war ohne Berücksichtigung der relativen Verbreitung der untersuchten Gesteine erhalten worden, und zwar Chlor = 314 g/t Brom = 1,62 g/t. Bei Verwendung der obigen Berechnungsweise werden die Werte zu: Chlor = 392 g/t, Brom = 3,6 g/t. Der Chlorgehalt liegt also immer noch beträchtlich über dem in dieser Arbeit gefundenen Wert, der Bromwert liegt nur wenig niedriger. Für die bei der Berechnung hauptsächlich bedeutsamen Granite gibt Selivanow einen mittleren Chlorgehalt von 330 g/t an (aus 5 Analysen), für Granodiorite sogar 540 g/t (aus 2 Analysen). Besonders der Wert für Diorite erscheint zu hoch. Der in dieser Arbeit untersuchte Opdalit (An. 7) enthält 12 % Biotit, Chlor ließ sich nicht nachweisen, ist also im Biotit mit weniger als 200 g/t vertreten. Der Tonalit (An. 8) führt zusammen 54 % hydroxylhaltiger Minerale (32 % Hornblende, 22 % Biotit), die bei einem Chlorgehalt des Gesteins von 100 g/t etwa 200 g Chlor/t enthalten. Unter der Voraussetzung, daß die Hauptchlorkomponente an hydroxylhaltige Minerale gebunden ist, müßten diese in Dioriten mit einem Glimmer- + Hornblendegehalt von 20–30 % einen Chlorgehalt von etwa 1500 g/t aufweisen, falls der von Selivanow gegebene Mittelwert richtig wäre. Ein so hoher Chlorgehalt von Glimmern und Hornblenden ist nach den vorliegenden Untersuchungen sehr unwahrscheinlich, so daß die Werte für eine Durchschnittsberechnung sicher nicht benutzt werden können. Die Abweichung ist vielleicht durch einen hohen Chlor-Apatit-Gehalt in den von Selivanow untersuchten Proben zu erklären.

10. Bilanz und Kreislauf

Der mittlere Chlorgehalt der Sedimentgesteine ist etwa gleich hoch wie der der Eruptivgesteine. Der Bromgehalt der Sedimente liegt etwas höher als der der Eruptive.

Es ist schon bei der Besprechung des Granitverwitterungsprofiles gezeigt worden, daß das Chlor bei der Verwitterung unter Umständen restlos fortgeführt werden kann. Ein Teil des Chlors wird, ohne daß es vorher ins Meer gelangt, in neu gebildete Minerale mit eingebaut. Ein Anteil wird aber auch durch die Flüsse ins Meer getragen und die Aussage von Sverdrup, Johnson und Fleming [50], daß alles Chlor der Flußwässer zyklisch sei, kann nur so aufgefaßt werden, daß die aus der Verwitterung der Gesteine stammenden Mengen im Vergleich zu den durch den Regen hineingebrachten von untergeordneter Bedeutung sind.

Bei der Ablagerung mariner Sedimente wird Meerwasser mit eingeschlossen. Kalke enthalten Einschlüsse von Bromiden und Chloriden. Die so ins Sediment gelangten Chlor- und Brommengen bedingen einen gleich hohen Gehalt der Eruptive

ind Sedimente. Für das Brom kommt noch eine Anreicherung bzw. ein Festhalten auf dem Lande durch organische Substanz hinzu, worauf das hohe Chlor/Brom-Verhältnis in der Flußwasseranalyse (S. 209) und die Bromzunahme im Verwitterungsprofil (S. 198), weiter aber auch die von Krejci-Graf und Leipert (S. 187) gefundene Anreicherung in Gyttjen und die von Selivanow gefundene Anreicherung in Torfen (S. 187) hinweisen.

Der Chlor- und Bromgehalt der Eruptivgesteine liefert also bilanzmäßig keinen Beitrag zum Halogengehalt des Meerwassers.

Goldschmidt [20] hat Berechnungen über den auf der Erde stattfindenden Stoffumsatz angestellt. Die Zahlenangaben beziehen sich dabei nach dem Beispiel von Schlösing auf 1 cm² Erdoberfläche. Im Laufe der Erdgeschichte sind danach durch Verwitterung von 160 kg Eruptivgestein/cm² etwa 170 kg Sedimentgestein/cm² entstanden. Correns [8] hat zeigen können, daß diese Zahlen ungefähr richtit sind. Die entsprechende Menge Meerwasser beträgt nach Kalle [26] 278,72 kg/cm². Setzt man statt der Menge der umgesetzten Eruptivgesteine und der entstandenen Sedimentgesteine die in ihnen vorhandene Menge Chlor ein und legt weiter einen mittleren Chlorgehalt des Meerwassers von 1,93 % zugrunde, so erhält man:

Eruptive	0,024 kg Chlor/cm²
Sedimente	0,026 kg Chlor/cm²
Meerwasser	5,4 kg Chlor/cm².

Die im Meerwasser vorhandene Chlormenge ist also um das 225fache größer als die bei der Verwitterung gelieferte.

Der Bromgehalt des Meerwassers ist um das 36,3fache höher als der der Eruptivgesteine, die einzelnen Werte sind:

Eruptive	0,495 g Brom/cm²
Sedimente	0,662 g Brom/cm²
Meerwasser	18 g Brom/cm².

Für den Halogengehalt des Meerwassers müssen vulkanische Exhalationen verantwortlich gemacht werden. Für die dabei auftretenden Mengen soll eine Abschätzung versucht werden. Bei der Diskussion der Halogengehalte von Regenwässern war gezeigt worden, daß die im Gebiet des Katmai 1919 frei werdende Chlormenge auf die gesamte Erde umgerechnet 0,25 γ/cm² ergab. Setzt man für die auf der ganzen Erde auf diese Art frei werdende Chlormenge den 10fachen Betrag an, so würde bei gleichbleibendem Vulkanismus in einer Milliarde Jahren, das entspricht etwa der Zeitspanne zwischen dem Beginn des Algonkiums und der Gegenwart, 2,5 kg Chlor/cm² frei werden. Dies stimmt in der Größenordnung mit den im Meerwasser vorhandenen 5,4 kg/cm² gut überein. — Es ist anzunehmen, daß ein Teil des heute im Meerwasser vorhandenen Chlors bereits in einer Uratmosphäre vorgelegen hat.

Zusammenfassung

Es wurde je eine chemisch-analytische Methode zur Chlor- und Brombestimmung in Gesteinen beschrieben. Die untere Nachweisgrenze lag für das Chlor bei etwa 0,002 % für das Brom bei etwa 0,0001 %.

Aus den für diese Arbeit ausgeführten 172 Chlor- und 113 Brombestimmungen und den zitierten Werten anderer Autoren läßt sich folgendes über die Geochemie des Chlors und Broms aussagen:

Die Hauptmenge des in Eruptiv- und Sedimentgesteinen vorhandenen Chlors und Broms ist in hydroxylhaltige Minerale an Stelle des OH-Ions eingebaut. Für Hornblenden, Glimmer, Tonminerale und Aluminiumhydroxyde ließ sich das zeigen. Weiter ist in Eruptivgesteinen ein Teil beider Elemente in Flüssigkeitseinschlüssen vorhanden. Aus Sedimentgesteinen läßt sich ein Anteil des Chlor- und Bromgehaltes durch Wasser herauslösen. Ein Chlorgehalt des Apatites macht sich in den meisten Fällen nicht bemerkbar. — Es ist anzunehmen, daß das im Meerwasser vorhandene Chlor und Brom vulkanischen Exhalationen entstammt. Die Verwitterung der Gesteine liefert bilanzmäßig keinen Beitrag zum Chlor- und Bromgehalt des Meerwassers.

Sedimentgesteine enthalten etwa gleiche Mengen Chlor und mehr Brom als Eruptivgesteine.

Es ist wahrscheinlich, daß ein Teil des Broms analog seiner Anreicherung durch marine Organismen auch auf dem Lande durch organische Substanz angereichert und festgehalten wird.

Meteorite enthalten etwa gleiche Mengen Chlor wie Eruptivgesteine, unabhängig davon, ob es sich um Silikat- oder Eisenproben handelt. Die Bromgehalte von Eisenmeteoriten liegen größtenteils unterhalb der Nachweisgrenze, während Steinmeteorite mehr Brom als z. B. Eruptivgesteine enthalten.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. C. W. Correns, für die Überlassung dieser Arbeit und die vielseitige Unterstützung, die ich durch ihn erfuhr, sehr zu danken.

Mein Dank gilt auch Fräulein Dr. P. Schneiderhöhn, Herrn Dozenten Dr. S. Koritnig und Herrn Dozenten Dr. K. Jasmund, von denen ich viele wertvolle Hinweise erhielt.

Literaturverzeichnis

[1] Alefeld, E.; Eine Vereinfachung der gravimetrischen Halogensilberbestimmung. Z. f. Analyt. Chem. 1949 **48** 79. [2] Berg, G.; Neue Versuche zur Feststellung der relativen Verbreitung seltener Elemente. Z. Prakt. Geol. 1925 **33** (Heft 5) 73. [2a] Boecke, H. E.; Über das Kristallisationsschema der Chloride, Bromide und Jodide von Natrium, Kalium und Magnesium, sowie über das Vorkommen des Broms und das Fehlen des Jods in den Kalisalzlagerstätten. Z. f. Krist. 1908 XLV 365. Isomorphismus von Carnallit und Bromcarnallit. Centralbl. f. Min. etc. 1908 710. [3] Cauer, H.; Chemisch-bioklimatische Studien in der Bretagne. II. Mitteil. Biochem. Z. 1938 **299** 89. [4] Clarke, R. W. u. Washington, H. S.; The composition of the earth's crust. U.S. Geol. Survey, Prof. Paper 127 (1924). [5] Clarke, F. W.; The Data of Geochemistry, 5. Aufl. U.S. Geol. Survey Bull. 770. [6] Conway, E. J.; Mean geochemical data in relation to oceanic evolution. Proc. Roy. Irish. Acad. 1942 **48** B (Nr. 8) 119. [7] Correns, C. W.; Die Sedimente des Äquatorialen Atlantischen Ozeans. Deutsche Atlantische Expedition „Meteor" III, 3, S. 35. Verl. W. de Gruyter & Co. Berlin-Leipzig 1937. [8] Correns, C. W.; Die geochemische Bilanz. Naturwiss. 1948 **38** 7. [9] Cunningham, R. H.; Gehalte an Chloriden in Nebelwässer. Bull. Amer. Meteor. Soc. 1941 **17** 99. [10] D'Ans J. u. Kühn, R.; Über den Bromgehalt von Salzgesteinen der Kalisalzlagerstätten. Z. Kali 1940 **34** 4/42, 5/59, 6/77. [11] Doelter, C. u. Leitmeier, H.; Handbuch der Mineralchemie, III/2, S. 579. [12] Engelhardt, W. v.; Die Geochemie des Barium. Chem. d. Erde 1936 **10** 187. [13] Faber, H.; On the salt-solutions in microscopic cavities in granites. Danm. Geol. Unders. 2. Raek. Köbenhaven 1941 **67** 45. [14] Fellenberg, Th. v. u. Lunde, G.; Contribution à la géochimie de l'iode. Norsk. Geol. Tidskr. 1926 **9** 48. [15] Fellenberg, Th. v.; Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur, I. Biochem. Z. 1923 **139** 371. [16] Fellenberg, Th. v.; Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur. 10. Beitrag zur Geochemie des Jods. Biochem. Z. 1926 **175** 162. [17] Fellenberg, Th. v.; Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur. 11. Zur Geochemie des Jods. 2. Biochem. Z. 1927 **187** 1. [18] Fellenberg, Th. v.; Mitteilung Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, 1928 XIX (Heft 1) 47. [19] Fricke, R.;

Handbuch der allgemeinen Chemie, Bd. IX, Hydroxyde. [20] GOLDSCHMIDT, V. M.; Grundlagen der quantitativen Geochemie, Fortschr. d. Min. Krist. Petr. 1933 **17** 112. [21] GOLDSCHMIDT, V. M.; Geochemie. Handwörterbuch d. Naturw., 2. Aufl., 5. Bd., Jena 1934. [22] HARDER, H.; Über den Mineralbestand und die Entstehung einiger sedimentärer Eisenerze des Lias. Heidelberger Beitr. Min. Petr. 1951 **2** 455. [23] HARTMANN, A.; Die Entstehung der Mineralquellen des Tarasp-Schuls und der anderen Bündner Säuerlinge. Vierteljahresschrift Naturforsch. Gesellsch. Zürich, LXXII, 1927. [24] HASLAM, J. u. MOSES, G.; Die analytische Chemie der Bromgewinnung. Analyst. **75** 343. Ref. Chem. Zentralbl. 1951 I 1197. [25] JASMUND, K.; Die silikatischen Tonminerale. Monogr. z. Angew. Chem. u. Chem. Ing. Techn. (1951 I (Nr. 60). Verlag Chemie. [26] KALLE, K.; Der Stoffhaushalt des Meeres. Becker & Erler, Leipzig 1943, S. 98. [27] KEIL, K.; Meteorologie aus aller Welt. Z. f. angew. Meteorologie „Das Wetter" 1941 **58** 260. [28] KREJCI-GRAF, K. u. LEIPERT, T. H.; Bromgehalte in mineralischen, kohligen und bituminössen Ablagerungen. Z. Prakt. Geol. 1936 **44** 117. [29] KIND, A.; Der magmatische Apatit. Chem. d. Erde 1939/40 **12** 50. [30] KOLTHHOFF, I. M. u. STENGER, W. A.; The adsorption of Alkali Hydroxides by Silica Gel. J. Phys. Chem. 1934 **38** 249–275. [31] KORITNIG, S.; Ein Beitrag zur Geochemie des Fluor. Geochim. et Cosmochim. Acta 1951 **1** 89. [32] LEIPERT, TH. u. WATZLAWEK, O.; Die Bestimmung kleinster Brommengen in biologischen Flüssigkeiten. Z. Physiol. Chem. 1934 **225** 108. [33] LINDENBEIN, H.; Les protophycées. Bull. soc. botan. Genève 1921 **2**/12 774. [34] LIPP, H.; Über die chemische Zusammensetzung des Nebelfrostes auf der Zugspitze. 40. Jahresbericht des Sonnblick-Vereins 1931, 27, Wien. S. 99, 102. [35] LIPPMANN, F.; Mineralogische Untersuchungen an den Tonen von Großalmerode. Heidelberger Beiträge, Min. Petr. 1952 **3** 219–252. [36] LOCHER, F. W.; Sedimentpetrographische Untersuchungen zweier Lotkerne der Albatroß-Expedition. Heidelberger Beiträge, Min. Petr. 1952 **3** 193–218. [37] MACINTIRE, W. H. u. YOUNG, J. B.; Sulfur, calcium, magnesium and potassium content and reaktion of rainfall at different points in Tennessee. Soil. Sci. 1923 **15** 205. [38] MERRIL, G. P.; A report on researches on the chemical and mineralogical composition of meteorites. Nem. Natl. Acad. Sci. U.S. 1925 **14** (No. 1). [39] NOLL, W.; Geochemie des Strontium. Chem. d. Erde 1933/34 **8** 507. [40] PILLER, H.; Über die Verwitterungsbildungen des Brockengranites. Heidelberger Beiträge, Min. Petr. 1951 **2**. [41] RANKAMA, K. u. SAHAMA, TH. G.; Geochemistry, The University of Chicago Press. Chicago 1950, S. 273. [42] REMY, H.; Lehrbuch der anorganischen Chemie 1950, Bd. 1, S. 609. [43] ROSENBUSCH, H. u. WÜLFING, E. A.; Mikroskopische Physiographie der Minerale und Gesteine 4. Aufl. 1908, 2/2, S. 1441. Stuttgart: Schweitzerbartsche Verlagsbuchhandlung. [44] ROTHMUND, V. u. BURGSTALLER, A.; Die Genauigkeit der Chlorbestimmung nach VOLLHARD. Z. anorg. Chem. 1909 **63** 330. [45] SARUDI, J.; Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat. Z. Analyt. Chem. 1949 **129** 100. [46] SCHLÜNZ, F. K.; Mikroskopische und chemische Untersuchung zweier Tone. Chem. d. Erde 1933 **8** 167. [47] SCHLÜNZ, F. K.; Eine mikroskopische, röntgenographische und chemische Untersuchung des Liastons von Dobbertin. Chem. d. Erde 1936 **10** 116. [48] SCHULEK, E., LASZLOVSZKY, J., MOLNAR, L. G. u. ZAPP, E.; Neue Verfahren zur jodometrischen Bromidbestimmung über Bromcyan. Z. Analyt. Chemie 1951 **134** (Heft 3) 161. [49] SELIVANOW, L. S.; Chlorine and bromine in massive crystalline rocks. Compt. rend (Doklady) Acad. Sci. URSS 1940 **28** (NS 8) 809. [50] SVERDRUP, H. U., JOHNSON, M. W., FLEMING, R. H.; The oceans, their physics, chemistry and general biology. New York 1942, S. 214. [51] TRÖGER, W. E.; Spezielle Petrographie der Eruptivgesteine. Verlag der Deutschen Mineralog. Gesellschaft e. V. 1935, Berlin W 35. [52] THOMPSON, TH. G. u. ROBINSON, R. J.; Chemistry of the sea. Bull. Nat. Res. Council. Washington 1932, Nr. 85. [53] VOGT, J. H. L.; On the average composition of the earths crust. Skrifter Norske Vid. Acad. i. Oslo. 1. Mat. Naturw. Kl. 1931 (Nr. 7). [54] WASHINGTON, H. S.; Chemical analyses of igneous rocks. U.S. Geol. Survey. Profes. Paper 99 (1917). [55] WOY IN TREADWELL, F. P.; Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. II, Wien 1946, S. 371. [56] ZIES, E. G.; The valley of the ten thousand smokes. Nat. Geogr. Soc. Techn. Papers Katmai Series 4. Washington 1929, S. 4. [57] ZSIGMONDY, R., HEYSER, R.; Über die Reinigung von Kolloiden durch Dialyse. Z. anorganische Chemie 1910 **68** 169. [58] ZOCHER, H.; Handbuch der allgemeinen Chemie, Bd. IX, Hydroxyde.

NOTICE

A symposium on Geochemistry will be held in Zürich, from 10th to 15th August 1953 (President: MICHAEL FLEISCHER (Washington); Local chairman: C. BURRI) under the auspices of the International Union of Chemistry, and will be devoted to two general themes:

1. The problem of organizing and making available geochemical data: Reports by organizations engaged in revision and compilation of existing data of geochemistry, compilation and computation of rock analyses, etc.

2. Geochemical research the world over, with a summary of replies received to questionaire, and individual reports on current work from various centers.

The scientific sessions will be followed by a one or two-day field excursion.

A complete programme will be sent upon request. Application should be made to the Secretary: Prof. T. F. W. BARTH, Geologisk Museum, Oslo 45, Norway.

Also published by Pergamon Press:

SPECTROCHIMICA ACTA

Edited by

R. BRECKPOT Louvain
V. A. FASSEL Ames, Iowa
A. GATTERER † Città del Vaticano
H. KAISER Dortmund
E. LOEUILLE Paris
R. L. MITCHELL Aberdeen
E. H. S. van SOMEREN London

Spectrochimica Acta is an international research journal devoted to the publication of papers in the field of Spectrochemistry and the application of spectroscopy to chemical problems. Primary emphasis is placed on problems relating to qualitative and quantitative analysis by means of ultraviolet, visible and infra-red emission and absorbtion spectra. The journal appears in parts published at frequent intervals making a volume of about 500 pages.

PRICE PER VOLUME: £5.15s. 6d. (U.S.A. $16)

PERGAMON PRESS LTD., 2, 3 & 5 STUDIO PLACE KINNERTON STREET, LONDON S. W. 1.

LANGE MAXWELL & SPRINGER Ltd.

London
New York

Scientific, Medical & Technical Booksellers

As specialist booksellers dealing exclusively in Scientific, Medical and Technical literature, we maintain close connections with the leading publishing houses throughout the world. We are, therefore, in a favourable position to offer you an expert, prompt and reliable service. We are the world distributors for many important international publishers, such as:

SPRINGER-VERLAG
Berlin-Göttingen-Heidelberg

SPRINGER-VERLAG
Vienna

WILHELM ERNST & SOHN
Berlin

PERGAMON PRESS LTD.
London

BUTTERWORTHS SCIENTIFIC PUBLICATIONS
London.

URBAN & SCHWARZENBERG
Munich-Berlin.

OUR BOOK DEPARTMENT holds considerable stocks of most important publications in your fields of activity, as well as all current books of the publishers we represent. Any order for a non-stock publication can be executed with the minimum delay.

OUR SUBSCRIPTION DEPARTMENT is well equipped to handle subscription orders for periodicals in all languages.

OUR SECOND-HAND AND RARE BOOK DEPARTMENT keeps valuable stocks of sets, runs and odd volumes of scientific, medical and technical periodicals and out-of-print publications. Your special requirements will be gladly searched for.

OUR REGULAR NEWS SERVICE will keep you informed on new publications in your fields of activity, free of charge.

COMPLETE DETAILED CATALOGUES OF PUBLICATIONS FREE ON REQUEST

LONDON: Maxwell House, Marylebone Road, London, N.W.1

NEW YORK: 420 West 45th Street, New York 36, N.Y.

Printed by Universitätsdruckerei H. Stürtz A.G., Würzburg